Postverlagsort Würzburg 2

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON
ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON
ERNST LAMLA

BEIRAT:
J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. J. DEUTICKE
R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · A. KÜHN · M. v. LAUE
H. MARTIUS · R. W. POHL · W. WEIDEL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

45. JAHRGANG **HEFT 11** (ERSTES JUNIHEFT) **1958**

INHALT

AUFSÄTZE Seite

Raum und Zahl. Von K. Reidemeister 253

Energieübertragung in organischen Systemen. Von O. Neunhoeffer 255

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN

Massenspektrometrische Untersuchung von Chemisorptions- und Assoziationsreaktionen mit Hilfe einer neuen Feldemissionsquelle. Von H. D. Beckey 259

Zellartige Strukturen unter fluiden Stoffpaaren. Von H. Jebsen-Marwedel 260

Eine Anomalie im Verhalten der magnetischen Eigenschaften von Ba-Ferrit als Funktion der Temperatur der Schlußsinterung. Von G. Heimke 260

Seite

Effect of Variation of the Dielectric Constant of the Solvent on Sound Absorption in $MnSO_4$ Solutions. Von S. K. Kor 261

Calculation of Composition, Stability and Free Energy of Formation of Complex Argentothiocyanate Ion from Solubility Data. Von R. L. Seth und A. K. Dey 261

Photochemische Bildung von Titanperoxyd. Von H. Knoll, R. Frydrych und U. Kühnhold 262

Neue Amaryllidaceen-Alkaloide. Von H.-G. Boit, W. Döpke und W. Stender 262

The Fries-Rearrangement of α-Naphthyl Trimethylacetate. Von H. Zimmer und R. E. Eibeck 263

(Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses auf der 2. Umschlagseite)

BALZERS

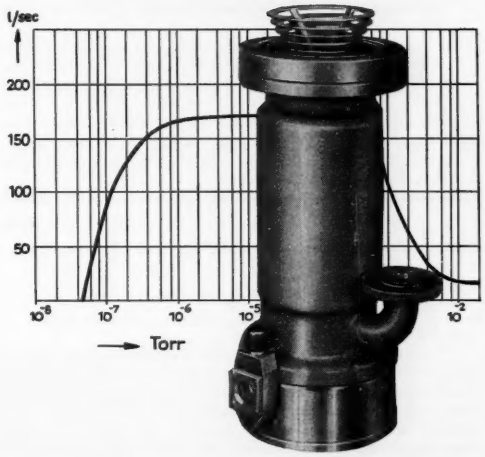
Höchstvakuum mit Oel-Diffusionspumpen

Die Grundlagen für die Konstruktion von Öldiffusionspumpen und Ölfängern (Baffles) optimaler Wirkungsweise aufzufinden, ist seit langem eines der bedeutsamsten Ziele unseres Forschungslaboratoriums. Das Ergebnis dieser Arbeiten sind Pumpen, die in folgenden Eigenschaften einen hervorragenden technischen Stand erreicht haben:

Gute, dreistufige Fraktionierung des Treibmittels.
Einwandfreie Selbstreinigung des Treibmittels.
Geringe thermische Zersetzung durch schonende Beheizung des Treibmittels.
Minimale Ölrückströmung durch funktionsgerechte Ölfängerform.

Einen eindrucksvollen Beweis liefert die Tatsache, daß unsere Metall-Öl-Diffusionspumpen mit nur wassergekühltem Ölfänger ein Endvakuum von einigen 10^{-8} Torr — gemessen mit Höchstvakuum-Ionisationsmanometer — erreichen.

Für die Praxis bedeutet dies die Erschließung ganz neuer Anwendungsgebiete für Öldiffusionspumpen.



BALZERS GERAETEVERKAUFSGESELLSCHAFT m. b. H.
BALINGEN/WÜRTTEMBERG (14b)

GERAETEBAU-ANSTALT · BALZERS · FÜRSTENTUM LIECHTENSTEIN

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Euchen*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau", begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein, V. Meyer, B. Schwalbe, W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (bis 1948 Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft).

Die „Naturwissenschaften" erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung und jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20%. Für Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 11.25 DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Nachdruck: Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anschrift der Redaktion:
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin W 35, Reichpietschufer 20 [Britischer Sektor], Tel. 24 92 51) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Fortsetzung des Inhaltsverzeichnisses von der 1. Umschlagseite

Seite

Die Trennung der Cobalamine an Ionenaustauschersäulen. Von K. H. Menke . . . 263

Ein hochempfindliches, spezifisches Sprühreagenz zum Nachweis von Oxyprolin. Von H. Stegemann und H. F. Griffin . 263

Papierchromatographische Untersuchung von Thyroxin und anderen Jodthyroninen. Von Sz. Donhoffer, I. Járai, Gy. Mestyán, Gy. Szegvári und I. Várnai . . . 264

Mikrobielle Hydroxylierung von Progesteron in 7α-Stellung. Von A. Schubert, K. Heller, R. Siebert, K. Zetsche und G. Langbein . . . 264

On the presence of Apiin in Indian Celery Seeds (Apium graveolens). Von M. O. Farooq, I. P. Varshney und W. Rahman . . . 265

Enzymatische Phosphorylierung von Myo-Inosit durch ein Enzym aus Hefe. Von O. Hoffmann-Ostenhof, C. Jungwirth und I. B. Dawid . . . 265

Über die Anthocyanverteilung in bunten Laubblättern. Von M. Bopp und G. Tauchmann . . . 265

Notiz zur Wirkung eines Cortisonderivates. Von F. Hohensee 266

Der Einfluß von Thyroxin und 2,4-Dinitrophenol auf die N_2O-Narkoseschwelle schilddrüsenloser Ratten. Von W. Rummel und H. J. Wellensiek . . . 266

Volumen der Nebennierenrindenzellkerne und 17-OH-Corticoidausscheidung bei Diphtherietoxin-vergifteten Meerschweinchen nach langfristiger Cortisonvorbehandlung. Von M. Herrmann und G. Winkler . . . 267

Pteridines in the Scales of Fishes. Von A. Dupont . . . 267

Zur Frage der Identität von menschlichen Spermaplasmaproteinen und Serumeiweißen. Von G. Hermann, W. Licht, H. J. Keutel und E. Krug . . . 268

Seite

Untersuchungen über die Heterogenität und Organspezifität von Enzymen, speziell der Milchsäuredehydrogenase, innerhalb der Wirbeltierreihe. Von I. Haupt und H. Giersberg . . . 268

Die Strukturspezifität der Resorbierbarkeit und Intrinsic factor-Bindung von Vitamin B_{12}. Von H. C. Heinrich . . . 269

P-regenerierende Wirkung von O_2-freien Krebs- und Hefekochsäften unter anabiotischen Reaktionsbedingungen. Von F. Windisch, W. Nordheim und W. Heumann . . . 270

Hemmung der cancerolytischen Wirkung von Lungen-Homogenaten durch Blut. Von D. Schmähl, P. Bannasch und Th. Flaschenträger . . . 270

Hormonal bedingte lokale Muskelatrophie. Von E. Bajusz . 271

Immunchemische Studien über den Mechanismus allergischer Krankheiten. Von O. Dressler . . . 272

Über die Bestimmung der biologischen Eiweißqualität im Wachstumstest durch gestufte Eiweißgaben. Von H. Fink und G. Brenner . . . 272

Hellrot-Dunkelrot-Antagonismus bei der Auslösung der Chloroplastenbewegung. Von W. Haupt . . . 273

Über Humuseigenschaften in Böden der wechselfeuchten Tropen. Von E. Welte . . . 274

Über ein System von Linien erhöhter Hautleitfähigkeit bei Haustieren. Von W. Jöchle . . . 275

Gallenentwicklung an Cirsium arvense L. im Winter — hervorgerufen durch Euribia cardui L. (Trypetidae). Von W. Ruppolt . . . 275

Asphondylia sarothamni H. Loew = Asphondylia mayeri Liebel. Von I. Vollert . . . 276

BESPRECHUNGEN

Discovery Reports. Bd. 26 u. 27. (Ref.: H. Caspers) . . . 276

Redaktionelle Hinweise

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,

(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildungen von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

MITTEILUNGEN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

100. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte

Die 100. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte wird in den Tagen vom 28. September bis 2. Oktober 1958 in Wiesbaden stattfinden.

Vorläufiges Programm

Samstag, den 27. September 1958

nachmittags: Sitzung der Schulkommission. Vorstandssitzung der Gesellschaft.

Sonntag, den 28. September 1958

vormittags: Schultagung.

Begrüßung und Einführung: Prof. S. STRUGGER, Münster i. Westf.

Oberstudiendirektor Dr. E. HAAG, Tübingen (1. Vorsitzender des Deutschen Altphilologenverbandes): Die Gymnasien und ihr gegenwärtiger Bildungsauftrag.

Direktor H. KLUGE, VDI, Düsseldorf: Wirtschaft, Technik und Gymnasien.

Prof. H. BEHNKE, Münster i. Westf.: Die deutsche Universität und die Lehrer an den Gymnasien.

Schlußwort: Prof. S. STRUGGER.

nachmittags:

Feierliche *Eröffnungssitzung* mit Begrüßungsansprachen und Festrede des 1. Vorsitzenden, Prof. K. H. BAUER, Heidelberg.

abends: Festkonzert.

Montag, den 29. September 1958

Festsitzung der *Gesellschaft Deutscher Chemiker* mit Verleihung wissenschaftlicher Auszeichnungen.

Prof. Dr. W. KÖNIG, Dresden: Vortrag aus dem Gebiete der Polymethin-Farbstoffe.

Prof. Dr. E. SEGRÉ, Berkeley (USA): Negative Atomnummern-Antimaterie.

Prof. Dr. W. GROTH, Bonn: Deutsche Versuche zur Anreicherung der Uranisotope.

Prof. Dr. O. BAYER, Leverkusen: Polyurethane und Hochmolekulare.

Prof. Dr. TH. WIELAND, Frankfurt a. M.: Aus der Chemie der Polypeptide.

Prof. Dr. G. SCHRAMM, Tübingen: Viren und Nucleinsäuren.

abends: Fest-Oper.

Dienstag, den 30. September 1958

Prof. Dr. W. HEISENBERG, Göttingen: Allgemeiner Überblick über die Elementarteilchen.

Prof. Dr. W. PAUL, Bonn: Methoden zur Erzeugung und zum Nachweis von Elementarteilchen.

Prof. Dr. W. GENTNER, Freiburg: Eigenschaften der leichten und schweren Mesonen.

Prof. Dr. E. SCHOPPER, Frankfurt a. M.: Elementarteilchen in der Höhenstrahlung.

Prof. Dr. O. HACHENBERG, Adlershof (DDR): Radioastronomische Messungen.

Dr. E. STUHLINGER, Huntsville (Alabama): Raketen und Satelliten im Dienste der Geophysik.

Prof. Dr. H. SIEDENTOPF, Tübingen: Polarlicht und Nachthimmelleuchten.

abends: Öffentlicher Vortrag.

Prof. Dr. O. HAHN, Göttingen: Zur Geschichte der Uranspaltung und den aus dieser Entwicklung entspringenden Konsequenzen.

Mittwoch, den 1. Oktober 1958

Prof. Dr. O. WARBURG, Berlin-Dahlem: Über partielle Anaerobiose und Strahlenempfindlichkeit der Krebszellen.

Prof. Dr. K. FELIX, Frankfurt a. M.: Chemie und Funktion der Kerne tierischer Zellen.

Prof. Dr. H. TUPPY, Wien: Aminosäuresequenzen in Proteinen und Polypeptiden.

Prof. Dr. R. KUHN, Heidelberg: Biochemie der Rezeptoren und Resistenzfaktoren.

Prof. Dr. O. WESTPHAL, Freiburg i. Br.: Über die Antigene und ihre Wirkungsgruppen.

Prof. Dr. W. T. J. MORGAN, London: Blutgruppen, ihre Spezifität und genetische Bedeutung.

Prof. Dr. FR. HAUROWITZ, Bloomington: Synthese der Proteine und der Antikörper.

abends: Öffentlicher Vortrag.

Prof. Dr. K. JASPERS, Basel: Der Arzt im technischen Zeitalter.

Donnerstag, den 2. Oktober 1958

Prof. Dr. A. BUTENANDT, München: Wirkstoffe des Insektenreiches.

Doz. Dr. A. WACKER, Berlin: Chemotherapie und Bakterienresistenz.

Prof. Dr. R. JUNG, Freiburg: Zentrale Wirkungsmechanismen chemischer Substanzen und ihre neurophysiologischen Grundlagen.

Prof. Dr. W. MAYER-GROSS, Birmingham: Psychische Wirkungen chemischer Substanzen und ihre psychiatrischen Anwendungen.

Prof. Dr. F. HOFF, Frankfurt a. M.: Das Lokalisationsproblem bei Krankheiten.

Prof. Dr. CH. HUGGINS, Chicago: Hormonabhängige Geschwülste; klinisch und experimentell.

Prof. Dr. C. KAUFMANN, Köln: Über Sexualhormone der Frau. Rückblick und Ausblick.

Schlußsitzung: Öffentlicher Vortrag von Prof. Dr. A. FABER, Tübingen, „Über Laut- und Gebärdensprache der Tiere".

Das endgültige Programm, aus dem alle Einzelheiten zu ersehen sind, wird voraussichtlich Mitte Juli vorliegen und veröffentlicht.

Es ist noch zu erwähnen, daß im Rahmen unserer Tagung die Veranstaltungen am Montag, dem 29. September 1958, von der *Gesellschaft Deutscher Chemiker* durchgeführt werden. Der *Verband Deutscher Biologen* wird im Anschluß an unsere Versammlung in der Zeit vom 3. bis 5. Oktober seine Jahrestagung abhalten.

Anmeldungen zur Mitgliedschaft sind zu richten an den Schatzmeister unserer Gesellschaft, Herrn Professor Dr. FRITZ MIETZSCH, Wuppertal-Elberfeld, Friedrich-Ebert-Straße 217. Die Mitgliedschaft kann von allen denjenigen erworben werden, die sich wissenschaftlich mit Naturforschung und Medizin beschäftigen. Der Jahresbeitrag beträgt DM 5.— und kann auf das Postscheckkonto der Kassenstelle: Köln Nr. 718 17 eingezahlt werden.

Heidelberg und Bonn, im Juni 1958.

gez. Prof. Dr. K. H. BAUER
1. Vorsitzender für 1957/58

gez. Prof. Dr. H. J. ANTWEILER
Generalsekretär

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

45. Jahrgang Heft 11 (Erstes Juniheft) 1958

Raum und Zahl

Von KURT REIDEMEISTER, Göttingen

Bekanntlich führt die Frage nach dem Gegenstand der Mathematik und der mathematischen Erkenntnis alsbald zu der Streitfrage, ob die Anschauung, genauer die Raumanschauung, die mathematische Erkenntnis mit fundiert.

Bei dieser Diskussion ist der Mathematiker vor einem allgemeinen Forum merklich im Nachteil. Haben wir doch schon als Lebewesen ein natürliches Verhältnis zu einer räumlichen Umwelt und machen wir uns doch mit den Sätzen der elementaren Geometrie vertraut, indem wir sie als die Beschreibung räumlicher Eigenschaften von Dingen deuten und als zutreffende Beschreibung anerkennen. Das zeigt doch, daß es eine dem mathematischen Erkennen vorangehende Raumanschauung gibt. Ist es dann aber nicht absurd zu bestreiten, daß die Raumanschauung auch die reine Geometrie mit fundiert, und ist dies Bestreiten der Anschauung als Erkenntnisquelle nicht die Verleugnung des Konkretums, von dem die reine Mathematik abstrahiert worden ist?

Das klingt höchst plausibel. Aber wie man sieht, kommt in dieser Erwägung die reine Gestalt der Mathematik gar nicht vor, und das Anliegen des Mathematikers, der die anschauliche Fundierung seiner Tätigkeit bestreitet, richtet sich weniger gegen die Anschauung als solche als vielmehr gegen die Verdeckung des Wesens der Mathematik bei ihrer Deutung mit Hilfe der Anschauung als ein Abstraktum. Ich glaube deswegen, daß die Frage, um die es bei diesem Streit geht, nur dann sachgemäß zu verstehen ist, wenn man der Behauptung, die reine Mathematik sei abstrahiert, positive Thesen entgegenstellt, die die Ansicht der Mathematiker über ihre Wissenschaft ausdrücken.

Ich wage es, einige solche Thesen zu formulieren.

1. Die treibende Kraft der mathematischen Entwicklung seit den Griechen ist der Sinn für das zu Beweisende, d.h. die Entdeckung von Zusammenhängen, die durch begriffliche Konstruktion in beweisbare Zusammenhänge verwandelt werden können.

1.1. Die mathematische Intuition, d.h. die Kraft, die die Entwicklung lenkt, „sieht" also unbewiesene Zusammenhänge als möglicherweise beweisbare. Die mathematische Erfindung ist die Erfindung von Begriffen, welche die Leistung des Beweisens ermöglichen. Das mathematische Forschen besteht in dem Ausprobieren von Konstruktionen zur Herstellung von Beweisen. Die Ergebnisse sind die hergestellten Beweise.

2. Die Mathematik ist von ihren griechischen Anfängen bis heute ein einheitlicher, systematisch fortschreitender Ausdruck desselben analysierenden, konstruierenden und beweisenden Denkens.

2.1. Diese Entwicklung geht nicht nur in die Breite, sondern besteht wesentlich auch in der Vereinfachung von Beweisen. Einfache Beweise sind schön und fruchtbar. Schön im Hinblick auf die gelungene Vereinfachung, fruchtbar im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit zur Ausbreitung der Mathematik.

Hat man diese Thesen (seien sie nun zutreffend oder nicht) im Auge, so wird nun aber sogleich folgendes deutlich: der Sinn des Streits, ob die Raumanschauung eine Quelle geometrischer Erkenntnis sei, ist der Streit um den Sinn des Beweisens. Anschauliches läßt sich zwar beschreiben, aber nicht beweisen. Wer behauptet, daß es eine erkenntnisfundierende Raumanschauung gibt, meint notwendig, daß die beweisende Mathematik ein Gespinst ist, das sich über die mathematischen Gegenstände legt. Dies hat SCHOPENHAUER offen ausgesprochen. Er nennt EUKLIDs Beweis des Satzes von Pythagoras einen Mausefallenbeweis, eine Taschenspielerei, die keine Einsicht vermittelt; Einsicht werde nur durch Anschauung hergestellt. Dasselbe aber meinen alle, welche ihrer Erkenntnistheorie zuliebe die Geometrie EUKLIDs als Wesenserkenntnis des Raumes deuten und behaupten, daß zwischen der antiken und der neueren Mathematik ein Wesensunterschied besteht: ihre eigentliche Absicht richtet sich gegen die Leistung des Beweisens, die sie als unwesentlich entwerten. Damit verkennen sie jedoch auch die antike Mathematik. Die tieferen Gedanken der antiken Mathematik, z.B. die, welche EUKLIDs Buch X darstellt und auf welche PLATO in seinem Dialog Theätet hinweist, und Fragen wie das Delische Problem der Verdopplung des Würfels (das PLATO zugeschrieben wird, wahrscheinlich, weil ERATOSTHENES es dem PLATO des Dialogs „Platonikos" in den Mund gelegt hat) werden dabei gar nicht in Betracht gezogen. Wie natürlich fügt sich dagegen die berühmte Jugendleistung von GAUSS, die Konstruktion des 17-Ecks, in den wahren antiken Gedankengang ein.

Aber — so könnte unser idealer Opponent fortfahren — was ist denn dann die Mathematik der Ordnung des Denkens und Erkennens nach? Zugegeben, die Mathematik verfährt logisch, aber ist sie denn nicht mehr als Logik? Sind die Sätze der Logik denn nicht sämtlich tautologisch? Sollte die reine Mathematik nicht mehr als eine große Tautologie sein? Und wieso soll der Raum, den ich doch anschaue, durch Tautologien beschrieben werden können?

Antwort: Die Vorstellung von Logik bei dieser Argumentation ist durch die aristotelische Lehre von den Schlüssen bestimmt, die sich auf einzelne Aussagen beziehen. Gegenstand mathematischen Denkens sind aber Systeme von Aussagen. Solche Systeme haben eine Struktur. Die einfachen Begriffe, die wir sogleich als strukturiert erfassen, sind die Relationen, die zwischen zwei oder mehreren Gegenständen bestehen. Die einfachste Relation ist die Gleichheit, und der bekannte Satz: „sind zwei Größen einer dritten gleich, so sind sie untereinander gleich" — drückt eine Struktureigenschaft dieser Relation aus. Die Mathematik untersucht Strukturen von Systemen von Aussagen und insbesondere von solchen, die aus Relationen aufgebaut sind. Und der Mathematiker liebt den Raum oder genauer die Prozesse der geometrischen Konstruk-

tionen, nämlich das Ziehen von Geraden mit dem Lineal und das Schlagen von Kreisen mit dem Zirkel, weil sie den Blick in eine Struktur eröffnen und so den Weg in das Reich der reinen Strukturen bahnen.

Aber es gibt denn doch den anschaulichen Raum und eine Kenntnis des anschaulichen Raumes, die für unsere Gesamtkenntnis von der Welt wichtig ist. Wie steht diese anschauliche Kenntnis denn zur Mathematik, wenn sie nicht mehr das Fundament der euklidischen Geometrie sein soll?

Das ist ein Gegenstand möglicher zusätzlicher Untersuchung. Dabei stellt sich heraus, daß die Anschauung sicher nicht imstande ist, die Grundsätze der Geometrie EUKLIDs zu liefern. Das hat mit aller wünschenswerten Prägnanz schon ZENO VON ELEA bewiesen. Es stellt sich ferner heraus, daß es Zweige moderner Geometrie gibt, die tatsächlich eine anschauliche Deutung zulassen und uns die anschaulichen Gegenstände in einer neuen Weise nahe bringen, z.B. die kombinatorische Topologie. Indessen handelt es sich dabei nur um eine Anwendung der Topologie, und Anwendbarkeit ist für ein Aussagensystem nicht konstitutiv.

Ich weiß: die vorgeführte Diskussion ist nur ein mathematischer Roman mit einem happy end. Er schildert jedoch den Horizont, in welchem das Buch „Raum und Zahl"[1]) konzipiert ist, und die Gesichtspunkte, nach denen die mathematischen Gegenstände, die in dem Buch behandelt werden, ausgewählt sind. Die Anschauung des Raumes und die anschauliche Geometrie sind ein Thema des Buches. Dabei kommen auch Philosophen zu Wort, so ZENO mit seinen Paradoxien, ARISTOTELES mit seiner Stellungnahme zu diesen Paradoxien, PLATO mit der Schilderung mathematischen Denkens im Dialog Menon und KANT mit seiner Schrift über den Unterschied der Gegenden im Raum und seiner Deduktion der reinen Anschauung. Alle die dabei berührten mathematischen Sachverhalte werden rein mathematisch untersucht und dann in den vormathematischen Zusammenhang wieder eingeordnet.

Andere Abschnitte sind der Aufgabe gewidmet, die innere Konsequenz der Entwicklung der Mathematik an der Behandlung der Beziehung von Raum und Zahl verständlich zu machen. Das kommt einerseits auf die Erläuterung des Sinns der Axiome bei EUKLID und bei HILBERT heraus, andererseits wird die Rolle der Zahlentheorie in der Geometrie erklärt und z.B. bewiesen, daß sich das Delische Problem nicht mit Zirkel und Lineal lösen läßt. So wird die Brücke von PLATO zu GAUSS geschlagen. Zum Abschluß verknüpfe ich die über die Mathematik hinausgreifende Betrachtung anschaulicher Sachverhalte mit der erkenntnistheoretischen Position, die LUDWIG WITTGENSTEIN in seinen philosophischen Untersuchungen begründet hat. Ich hoffe, daß dies bunte, aber einheitlich durchdachte Konglomerat sich für die Verständigung zwischen Mathematik und Philosophie als zweckdienlich erweist.

Zum Abschluß noch einige Bemerkungen über die systematische Einordnung der dargelegten Betrachtungen.

[1]) REIDEMEISTER, KURT: Raum und Zahl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957. VII, 151 S. u. 31 Fig. 8°. DM 19.80.

Ihr durchgehendes Ziel ist: die Frage nach der Anschauung als Quelle geometrischer Erkenntnisse zu klären.

1. So wie die Dinge heute liegen, wird diese Frage nicht in der sog. „Philosophie der Mathematik" oder der „mathematischen Grundlagenforschung" behandelt, und das mit gutem Recht. Die Philosophie der Mathematik betrachtet nämlich die Mathematik als beweisende Wissenschaft und ist bemüht, die Gewißheit mathematischer Beweise im Prinzip zu verstehen und zu befestigen. Die Schwierigkeiten, auf die dies Bestreben stößt, liegen aber nachweislich nicht im Aufbau der Geometrie und deswegen ist es mindestens nicht wahrscheinlich, daß die Raumanschauung zu der Behebung dieser fundamentalen Schwierigkeiten etwas beitragen könnte.

Genauer ist es so: Bei der logischen Durchgestaltung der Definition der reellen und der natürlichen Zahlen, wie sie DEDEKIND, FREGE und CANTOR unternahmen, stellten sich Paradoxien heraus, nämlich die Paradoxien der Mengenlehre, insbesondere das sog. Paradoxon von RUSSELL. Leider zeigen diese Paradoxien aber keinen eindeutigen Weg zu ihrer Beseitigung. Die Paradoxien lassen sich zwar leicht im Endlichen beseitigen, d.h. unter Beschränkung der Aussagen auf Mengen, die je nur endlich viele Elemente enthalten. Aber es gibt auch Klassen von Aussagen über unendliche Mengen, die sicher nicht zu Widersprüchen führen, und die Frage nach der vollen Klasse, die all diese weiteren Aussagen umfaßt, ist noch nicht befriedigend beantwortet. Was nun die Geometrie angeht, so hat HILBERT in seinen Grundlagen der Geometrie dieselbe so weit durchleuchtet, daß man sagen darf, daß die wesentlichen Schwierigkeiten der Logik des Unendlichen in der Geometrie nicht auftreten. Deswegen trägt aber auch die Durchleuchtung der Geometrie nichts Wesentliches zur Förderung der Logik des Unendlichen bei.

2. Was andererseits den Standpunkt von WITTGENSTEIN angeht, so berichte ich, daß WITTGENSTEIN ein Freund und Schüler von BERTRAND RUSSELL war. In seinem ersten Werk, dem berühmten Tractatus logico-philosophicus präzisierte er eine Lehre sinnvoller Aussagen, in der, wenn ich so sagen darf, methodisch das exakte Schweigen eingeführt wird. Worüber man nicht reden kann, heißt es da, darüber soll man schweigen. Und in diesen zu beschweigenden Teil fällt im Grunde alles, was den denkenden Menschen bewegt, und insbesondere auch das Reden vom Unendlichen und das RUSSELLsche Paradoxon. Die so dargestellte positive Enthaltsamkeit legt dem Reden über die Dinge der Umwelt Regeln mathematischer Strenge auf und erscheint merkwürdigerweise deswegen dem Nichtmathematiker als Ausdruck mathematischen Denkens, obgleich sie im Grunde ja gegen die Mathematik gerichtet ist.

Von dieser frühen Auffassung, die den Wiener Kreis und damit die Entwicklung des Positivismus entschieden beeinflußt hat, löste sich WITTGENSTEIN aber im Laufe der Jahre. Auf der Suche nach dem Sinn einfacher Aussagen stellte sich ihm der Sinn auch nicht exakter Aussagen heraus. Gerade deswegen ist dieser Standpunkt, der aus Genauigkeit sich auch der unexakten Aussage erschließt, geeignet für eine unbefangene Untersuchung der Raumanschauung. Dies ist allerdings eine Auslegung. Denn soweit ich

weiß, hat WITTGENSTEIN selbst seine Skepsis der Mathematik gegenüber immer aufrechterhalten und gemeint, daß die Mathematik aus dogmatischen Gründen sich aus der Sphäre der sinnvollen Aussagen, wie er sie versteht, a priori ausschließt.

3. Schließlich noch eine Bemerkung zur Philosophie der Mathematik. Es könnte sein, daß bei der Bestimmung der wahren Logik des Unendlichen der anschauliche Charakter von Formeln ins Spiel zu bringen wäre. Ich rede von dieser Möglichkeit in Hinblick auf HILBERTs metamathematischen Ansatz und die Verwendung, die dieser Ansatz bei der operativen Begründung der Analysis von LORENZEN gefunden hat. WEYL maß der Wendung, die LORENZEN der Logik des Unendlichen gegeben hat, größte Bedeutung bei, und so könnte es sein, daß dies richtig ist und daß im Fortgang der Entwicklung eine vorsichtig durchdachte Anschauung grundsätzlich wieder mit zu Worte kommt.

Göttingen, Mathematisches Institut der Universität

Eingegangen am 8. März 1958

Energieübertragung in organischen Systemen

Von OTTO NEUNHOEFFER, Berlin

BÜCHER [*1*] hat zu dem Problem, ob im biologischen Geschehen Energieleitung stattfindet, einen beweiskräftigen Versuch durchgeführt. Er stellte fest, daß aus den Kohlenoxydverbindungen eisenhaltiger Fermente, insbesondere des Myoglobins, das Kohlenoxyd durch Bestrahlung abgespalten wird, selbst wenn die eisenhaltige prosthetische Gruppe auf Grund der Wellenlänge die Strahlung nur teilweise absorbiert; auch Absorption durch die Tyrosinkomponente des Eiweißanteils ist wirksam. Es findet also Energieleitung von der Eiweißkomponente zur prosthetischen Gruppe statt, und zwar auch in Abwesenheit energiereicher Molekeln wie etwa des Adenosintriphosphats, die die Energie durch Diffusion transportieren könnten. Über den Mechanismus dieser Energieleitung machte BÜCHER keine Angaben.

Die Energieerzeugung im tierischen Organismus basiert weitgehend auf dem Kohlenhydratabbau nach dem Citronensäurezyklus, bei der auf die Dehydrierung und Decarboxylierung die Vereinigung des abgespaltenen Wasserstoffs mit Sauerstoff folgt. Die Dehydrierung ist in der Regel ein energieverbrauchender Prozeß, die Decarboxylierung liefert nur wenig Energie. Der Energiegewinn stammt fast ausschließlich aus der Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff. Die Gesamtbilanz ergibt je Mol Wasserstoff 56 kcal. Hierbei muß eine große Zahl von Fermentsystemen wirksam werden. Damit man zum einleitenden Prozeß der Dehydrierung kommen kann, muß also Energie zwischen den einzelnen Fermenten übertragen werden, die für die Mehrzahl dieser Vorgänge in den Zellkernen und Mitochondrien in dichter Packung vereinigt sind. Die Größe der letzteren ist so, daß man annehmen kann, daß die Energieleitung über etwa 100 bis 1000 Atomlagen möglich sein muß. Ein Energieleitungsschema für den auf der Oxydation basierenden Stoffwechsel muß daher erklären können, wie ein Energietransport innerhalb dicht gepackter organischer Substanzen über etwa 100 bis 1000 Atomlagen erfolgt.

Wenn wir, um die Bedingungen näher abzugrenzen, beispielsweise den Mechanismus der Dehydrierung der Äpfelsäure betrachten, so haben wir folgendes Bild (Fig. 1). Der Abspaltung eines Protons folgt diejenige von 2 Elektronen, auf die wiederum die Abspaltung eines Protons folgt. Hierbei soll gezeigt werden, daß der Mechanismus der Dehydrierung und damit auch der Hydrierung in einem Übergang von Protonen und Elektronen besteht, eine Tatsache, die weitgehend verallgemeinerungsfähig ist [*2*]. Es ist daher anzunehmen, daß der Übergang dieser beiden einfachsten Ladungsträger auch beim Mechanismus der Energieleitung eine wesentliche Rolle spielt.

Grundsätzlich sind folgende Mechanismen der Energieübertragung möglich. 1. Feldenergie. Es erscheint vielleicht etwas merkwürdig, daß in organischen Systemen die Energie des elektromagnetischen Feldes weitergeleitet werden soll, jedoch ist gerade

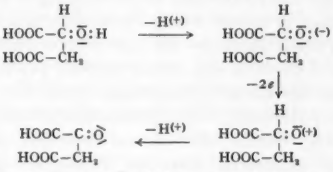


Fig. 1. Dehydrierung der Äpfelsäure. (An der Stelle der Reaktion sind statt der Valenzstriche die Bindungselektronenpaare ausgeschrieben). Es kann auch zur abwechselnden Abspaltung eines Protons und eines Elektrons kommen

diese Art der Energieleitung als erste von SCHEIBE [*3*] mit Sicherheit nachgewiesen worden. Allerdings ist hiermit eine chemische Reaktion nicht ohne weiteres gekoppelt. 2. Übergang von Protonen (Kationen) in einem Potentialfeld; der Energietransport erfolgt hierbei gewissermaßen korpuskular und ist von vornherein mit einer chemischen Reaktion gekoppelt. 3. Übergang von Elektronen in einem Potentialfeld. Der Übergang von Anionen als negativen Ladungsträgern ist wegen der geringen Ionenbeweglichkeit in dicht gepackter Materie unwahrscheinlich, dagegen dürfte er bei Vorgängen im Plasma eine Rolle spielen; er kann jedoch den Elektronenübergang beim Redoxgeschehen nicht ersetzen.

Für den Mechanismus der Protonenleitung hat WIRTZ [*4*] am Beispiel einer gefalteten Eiweißmolekel eine Vorstellung entwickelt. Sie greift auf das ältere einfache Schema der Protonenleitung im Wasser zurück. Die Protonen gehen hierbei zwischen den einzelnen Teilabschnitten der Eiweißmolekel über Wasserstoffbrückenbindungen vom Stickstoff zum Sauerstoff zweier gegenüberliegender Peptidbindungen über. Hierbei nimmt die betroffene Peptidbindung die Hydroxy-iminstruktur an; durch eine im Anschluß daran erfolgende Tautomerisierung innerhalb derselben wird dann die Säureamidstruktur wieder her-

gestellt. Diese Art der Protonenübertragung muß im Zellplasma in Konkurrenz mit der Protonenleitung im Wasser stehen; sie kann nur in dicht gepackter Materie als dominierender Mechanismus auftreten.

Selbstverständlich muß jede Protonenleitung immer von irgendeiner Art der Elektronenverschiebung begleitet sein, da man nicht an einer Stelle unbegrenzt positive Ladung wegnehmen und zu einer anderen hinführen kann. Bei dem Wirtzschen Schema fehlt die Möglichkeit eines Elektronenüberganges. Selbst wenn man die Voraussetzung macht, daß der Ausgleich der negativen Ladung durch unspezifische Anionendiffusion im Zellplasma erfolgt, kommt man nicht ohne weiteres zum Ziel. Die Energie könnte nämlich dann nicht aus dem Redoxgeschehen stammen, das einen Elektronenübergang zur Voraussetzung hat. Wenn dennoch derartige Vorgänge bei der Energieübertragung in der Zelle eine Rolle spielen, so haben sie, wie weiter unten gezeigt wird, eine ganz bestimmte Anordnung und einen sehr spezifischen Ablauf zur Voraussetzung, da der aus dem einfachen Potentialgefälle des zellmöglichen p_H-Bereichs beim Protonenübergang ableitbare Energiebetrag für eine große Anzahl von biologischen Vorgängen zu gering ist. Er muß nämlich mindestens so groß sein, daß eine der energiereichen Phosphorsäureverbindungen aufgebaut werden kann, also etwa 15 kcal/Mol betragen. Außerdem muß die Energie in einem System gebildet werden, das die Entnahme einer beliebigen Energieart erlaubt, also in einem weitgehend reversiblen.

Das Potentialgefälle für die Protonenleitung ist durch die Differenz des zellmöglichen p_H-Wertes gegeben, das der Elektronenleitung durch die Differenz der Redoxpotentiale. Die Potentialdifferenz der Protonenleitung dürfte sich etwa zwischen p_H 5 und p_H 8,5 als äußersten Grenzen bewegen. Das entspricht einem Energiebetrag von etwa 4,5 kcal/Mol, der maximal gewonnen bzw. übertragen werden kann, so daß man auch beim Zusammenwirken von zwei Protonen, was durchaus möglich erscheint, nicht zu dem geforderten Energiebetrag kommt. Die Potentialdifferenz des Redoxgeschehens baut sich zwischen dem reduzierenden Milieu der Zelle mit etwa $-0{,}3$ V und dem Potential der eisenhaltigen oxydierenden Fermente mit etwa $+0{,}7$ V auf. Hieraus würden sich 23 kcal/Mol unter der Voraussetzung eines Elektronenüberganges ergeben und, wenn wir wieder das Zusammenwirken von zwei Elektronenübergängen als möglich ansehen, 46 kcal. Bei einer Kopplung von zwei Protonen- und zwei Elektronenübergängen ergibt sich mit ziemlicher Genauigkeit der Energiebetrag, der bei der Verbrennung von einem Mol Wasserstoff, das aus dem Glukoseabbau stammt, frei wird. Das zellmögliche Potentialfeld reicht also für die Übertragung der gesamten erzeugten Energie aus.

Nun erfolgt aber der Elektronenübergang, der den Hauptanteil beisteuert, sicher nicht über das gesamte Potentialfeld in einem Hub, sondern es sind eine Reihe abgestufter Fermentsysteme, die als Elektronenakzeptoren bzw. -donatoren wirken können, beteiligt. Schon bei einer Verteilung in vier gleichmäßige Stufen stehen die 12 kcal für den Aufbau des Adenosintriphosphats nur noch knapp zur Verfügung. Daher besteht durchaus die Möglichkeit, daß für die energiereicheren Verbindungen, wie etwa das Acetylphosphat, der einfache Übergang von Elektronen und Protonen im zellmöglichen Potentialfeld nicht mehr ausreicht, daß also noch ein weiterer Energieleitungsmechanismus vorhanden sein muß. Das dürfte insbesondere im pflanzlichen Organismus notwendig sein, wo wir bei der Assimilation primär einen Energiebetrag von etwa 38 kcal/Mol in Form der absorbierten Quanten dem organischen System anbieten.

Während die Energie, die aus dem Elektronen- bzw. Protonenübergang des Redoxgeschehens stammt, sowohl für den Bau wie für den Betriebsstoffwechsel der Zelle zur Verfügung steht, dient die zweite Art der Energieübertragung, die auf dem Übergang von Protonen und einer nachfolgenden spezifischen Anionendiffusion beruht, im wesentlichen nur dem Betriebsstoffwechsel. Sie benutzt ein Potentialgefälle der Wasserstoffionenkonzentration, zu dessen dauernder Aufrechterhaltung Energie aus dem Redoxgeschehen entnommen werden muß. Allerdings braucht infolge der biologischen Bedingungen in der Zelle die Wiederherstellung dieses Gefälles nicht gleichzeitig mit seiner Ausnutzung zu erfolgen, so daß hierbei eine gewisse Energiereserve vorliegt.

Betrachtet man in diesem Hinblick den Übergang des Adenosintriphosphats in Adenosindiphosphat und Phosphorsäure, so muß man die Tatsache beachten, daß durch diese Spaltung örtlich die Wasserstoffionenkonzentration durch die Bildung zweier neuer saurer Äquivalente erhöht wird. Außer der relativ geringen Hydrolysenenergie der Triphosphorsäure gewinnt der Organismus Energie aus der sich bildenden Potentialdifferenz. Man kann diese Energie jedoch nicht kurzerhand mit der Neutralisationswärme identifizieren, da diese ja nur als Wärmeenergie zur Verfügung stünde, aber nicht zur Arbeitsleistung ausnutzbar wäre. Wenn sie trotzdem in Erscheinung tritt, muß in der Zelle eine Anordnung bestehen, die die Ausnutzung dieser Potentialdifferenz in der Art einer Konzentrationskette ermöglicht. Wir glauben, daß dieses System durch die Grenzfläche zwischen den Zellkernen und Mitochondrien einerseits und dem Zellplasma andererseits gegeben ist, wo dicht gepackte organische Substanz an die wäßrigen Lösungen des Zellplasmas grenzt. Hierbei ist der Begriff der Wasserstoffionenkonzentration nicht mehr eindeutig definierbar; es ist zweckmäßiger, von einer Aktivität der Wasserstoffionen zu sprechen. Das verwertbare Konzentrationsgefälle kann hierbei die zellmögliche p_H-Differenz wesentlich übersteigen. Das Zellplasma mit seinem starken Pufferungsvermögen nimmt die an der Grenzfläche gebildeten Wasserstoffionen bis zu seiner Sättigung auf. Spätestens wenn die Sättigung erfolgt ist, muß die Resynthese des Adenosintriphosphats wirksam werden.

Unter diesem Gesichtspunkt ist auch ein Teil des Energiegewinns, den die Zelle aus der Glykolyse erhält, zu verstehen. Auch hier werden durch den Übergang einer Molekel Glukose in zwei Molekeln Milchsäure zwei neue, saure Äquivalente gebildet, die vom Zellplasma neutralisiert werden müssen. Während aber bei den energiereichen Phosphaten eine Resynthese unter Rückgriff auf den Oxydationsstoffwechsel unbedingt notwendig ist, kann die Milchsäure auch selbst oxydativ abgebaut werden. Die normale Zelle verwertet die aus der Glykolyse stammende Energie praktisch im wesentlichen für den Betriebs-

stoffwechsel. Im Gegensatz hierzu kann die Zelle bösartiger Geschwülste diese Energie offensichtlich auch für den Baustoffwechsel ausnutzen. Man muß dann allerdings voraussetzen, daß sie für die Resynthese die Zellen des umgebenden gesunden Gewebes heranziehen kann, wodurch diese zweifellos stark geschwächt werden. Fehlen gesunde Zellen, etwa in der Gewebskultur, so muß die Nährlösung ein entsprechend großes Pufferungsvermögen haben.

Während also der Mechanismus der Energieübertragung durch Protonenleitung in seinen großen Zügen ein klares Bild gibt, sind zur Erklärung der Elektronenleitung noch einige neue Vorstellungen notwendig. SCHEIBE [3] hat bei seinen Untersuchungen, die zur Entdeckung der Energieleitung durch Weitergabe von Feldenergie in organischen Systemen führten, mit Cyaninfarbstoffen gearbeitet. Diese bilden, wie sich aus optischen Untersuchungen ergibt, auch in ziemlich verdünnten, wäßrigen Lösungen hochmolekulare Aggregate. Aus Viskositätsuntersuchungen kann man den Schluß ziehen, daß diese fadenförmige Struktur haben. Sie werden durch Zusammenlagerung der scheibchenförmigen Molekeln nach Art einer Geldrolle gebildet und zeigen häufig Fluoreszenz. Diese Aggregate nehmen unter Umständen andere scheibchenförmig gebaute Molekeln in ihren Verband auf. Wenn man hierbei fluoreszenzlöschende Substanzen verwendet, so kann man noch bei einem molekularen Verhältnis bis zu $1:10^{-5}$ herab Fluoreszenzlöschung beobachten. Da die fluoreszenzlöschende Substanz meist im Anregungsgebiet gar nicht absorbiert, muß die Energie des absorbierten Quants innerhalb des Aggregates über eine größere Strecke weitergeleitet werden. SCHEIBE erklärt die Energieübertragung durch Resonanz der anregungsfähigen Elektronensysteme. Da es sich bei diesem Versuch um weitgehend übereinstimmende oder zumindest ähnlich gebaute Molekeln handelt und die Anordnung in den Aggregaten für die Resonanz besonders günstig ist, so ist diese in der Tat durchaus wahrscheinlich. Bedenklich wird eine derartige Erklärung allerdings, wenn man, wie es in der letzten Zeit von verschiedenen Seiten gemacht worden ist, eine Energieübertragung durch Resonanz zwischen Molekeln mit sehr unähnlichen Elektronensystemen annimmt oder wenn die Vektoren der negativen Ladungen nicht parallel gerichtet sind.

Eine weitere Klärung über die an der Energieleitung beteiligten Elektronensysteme brachte eine Untersuchung von NEUNHOEFFER und ULRICH [5] über die Polarisation der Fluoreszenzstrahlung optisch aktiver Verbindungen. Auf Grund der Bestimmung des Hauptvektors der bei vielen organischen Molekeln polarisierten Fluoreszenzstrahlung lassen sich Aussagen über die zugrunde liegenden Ladungsverschiebungen machen. Die Verfasser kommen auf Grund ihrer Untersuchungen, bezüglich deren Einzelheiten auf die Originalarbeit verwiesen werden muß, zu folgendem Bild. Die Molekel einer fluoreszierenden organischen Substanz hat nach FOERSTER [6] im Hinblick auf den für die Fluoreszenz verantwortlichen Teil immer eine ebene Struktur, d.h. die positiv geladenen Atomrümpfe sind in einer Ebene angeordnet. Auf beiden Seiten dieser Ebene befindet sich, je wieder in einer Ebene angeordnet, die negative Ladung der π-Elektronen, so daß ein Schnitt senkrecht zur Molekelebene sich darstellen würde, wie Fig. 2 zeigt. In vielen Fällen ist es wahrscheinlich, daß der Ladungsanteil der π-Elektronen, der die Kanten der Molekeln umfaßt, vernachlässigt werden kann. Wenn einem derartigen System durch Absorption von Strahlung Energie zugeführt wird, so werden primär unter Arbeitsleistung gegen die Coulombschen Kräfte die beiden Ebenen der negativen Ladungsschwerpunkte um einen entsprechenden Betrag von der der positiven Ladungsschwerpunkte abgerückt. Bei der Emission werden die negativen Ladungen umgekehrt im Sinn der Coulombschen Kräfte verschoben. Die Anwendung der Gesetze der klassischen Physik ist hier in erster Näherung erlaubt, da die für die betrachteten Vorgänge maßgeblichen Ladungen aus einer größeren Anzahl von π-Elektronen bestehen, die durch Resonanz weitgehend gekoppelt sind. Auf Grund dieser Vorstellung würde das Fluoreszenzlicht parallel zur Molekelebene und streng linear polarisiert emittiert werden. Dies trifft jedoch nur bei Molekeln zu, die in Beziehung auf die Blättchenebene eine weitgehend zentrosymmetrische Struktur haben. Bei vielen anderen findet nämlich noch eine weitere Ladungsverschiebung, und zwar parallel zur Molekelebene statt. Diese hat die folgende Ursache: Durch die Energieaufnahme bei der Absorption wird der Abstand zwischen positiver und negativer Ladung größer. Hierdurch werden die Direktionskräfte, die die Schwerpunkte der negativen Ladungen den einzelnen positiv geladenen Atomrümpfen zuordnen, geschwächt. Außer den Direktionskräften wirkt aber auf die π-Elektronen eine Kraft, die sich aus der hier besonders starken Resonanz ergibt. Diese wird durch die Energieaufnahme bei der Absorption kaum beeinflußt. Durch die Schwächung der Direktionskräfte bei gleichbleibender Resonanz kommt es in der angeregten Molekel zu einer Kontraktion der π-Elektronenwolke parallel zur Molekelebene. Bei der zentrosymmetrischen Molekel ist die Vektorsumme dieser Ladungsverschiebung 0. Sie kommt bei der Emission der Fluoreszenzstrahlung nicht zur Auswirkung. In allen anderen Fällen ergibt sich eine echte Ladungsverschiebung parallel zur Molekelebene, die in ihrer Auswirkung sogar die Ladungsverschiebung senkrecht zur Molekelebene übertreffen kann [7]. Dies führt dazu, daß sich in der angeregten Molekel an gewissen Stellen durch Abzug der negativen Ladung Anhäufungen positiver Ladungen bilden. Wenn man diesen Vorgang vom Standpunkt der Bindungselektronen aus betrachtet, so können durch Abzug von Elektronen aus π-Elektronenpaaren Stellen auftreten, die nur noch von einzelnen Elektronen besetzt sind; das bedeutet aber, daß sich radikalartige Stellen in der Molekel ausbilden. Wir glauben, daß hierdurch die charakteristische Reaktionsfähigkeit angeregter Molekeln klar zum Ausdruck kommt. Wir haben auf Grund dieser Überlegungen den Versuch unternommen, an bestrahltes Chlorophyll Triphenylmethyl anzulagern und haben in der Tat auch ein Additionsprodukt von zwei Molekeln Triphenylmethyl an ein Chlorophyll erhalten

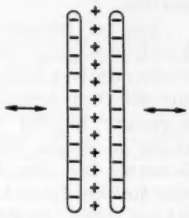


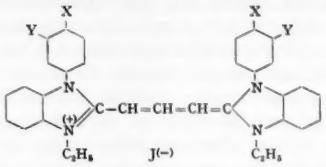
Fig. 2. Struktur einer fluoreszierenden organischen Substanz (schematisch)

[8]. Weiter hat FOERSTER [9] die Beobachtung gemacht, daß manche Substanzen, die phenolische Hydroxylgruppen enthalten, im angeregten Zustand stärker dissoziiert sind; das läßt sich in Übereinstimmung mit unserer Auffassung so erklären, daß ein Rückzug der Elektronen von den Kanten der Molekel erfolgt, der das Abdissoziieren der Protonen erleichtert. Aus diesen Überlegungen ergeben sich auch Gesichtspunkte, die zur Vermeidung der Ausbildung radikalischer Stellen bei bestrahlten organischen Molekeln führen können. Derartige Überlegungen spielen beispielsweise für das Echtheitsproblem von Farbstoffen eine große Rolle. An dieser Stelle kann jedoch nicht näher darauf eingegangen werden.

Die bei geeigneter Struktur der Molekel durch Elektronenabzug im angeregten Zustand gebildete Stelle positiver Ladungsanhäufung ist zweifellos auch zur direkten Aufnahme eines Elektrons bereit. Die angeregte Molekel ist also ein Elektronenakzeptor. Wenn in einem Aggregat etwa nach Art der von SCHEIBE bei den Cyaninfarbstoffen beschriebenen eine Molekel durch Lichtabsorption angeregt wird und infolge dieser Anregung ein Elektron aufnimmt, so kann es durch Resonanz seinen Anregungszustand an die Nachbarmolekel weitergeben, wobei es seine Eigenschaft, als Elektronenakzeptor zu wirken, verliert. Diese wird jedoch mit dem Anregungszustand auf die Nachbarmolekel übertragen, so daß diese das Elektron übernehmen wird. Da sich dieser Vorgang mit beträchtlicher Geschwindigkeit über das ganze Aggregat ausbreiten kann, dürfte sich hieraus ein Vorgang ergeben, der in dicht gepackter organischer Substanz gleichzeitig zur Energie- und Elektronenleitung führt; eine Tatsache, die wir einleitend gefordert haben.

Wir haben nun nach einem experimentell realisierbaren Modell einer derartigen, über einige hundert Atomlagen gehenden Elektronenleitung gesucht und kamen zur Annahme, daß sie voraussichtlich bei der sog. optischen Sensibilisierung der photographischen Emulsion vorliegt. Wir sehen dabei die folgenden Zusammenhänge: Bei optisch sensibilisierten photographischen Emulsionen befindet sich auf den Silberhalogenidkörnern eine monomolekulare Farbstoffschicht, und zwar in der Regel derart, daß die blättchenförmigen Farbstoffmolekeln, die mit den von SCHEIBE untersuchten Cyaninfarbstoffen auch heute noch eine große Ähnlichkeit haben, mit einer der längeren Kanten am Silberhalogenid fixiert sind. Der Sensibilisierungseffekt erfolgt im Absorptionsgebiet dieser Grenzschicht. Die Energie der absorbierten Quanten muß also auf das Silberhalogenid übergehen können.

Nach allgemeiner Anschauung ist der Primärvorgang bei der Belichtung des nicht optisch sensibilisierten Silberhalogenids im Gebiet der Eigenabsorption die Abspaltung eines Elektrons von einem Bromion und dessen Übergang zu einem in der Regel nicht benachbarten Silberion. Man erleichtert die Abspaltung und den Übergang heute in der Regel durch den Einbau von Sulfid- und Goldionen. Falls die optische Sensibilisierung keine grundsätzliche Änderung des Gesamtprozesses bei der Bildung des latenten Bildes herbeiführt, muß der Sensibilisierungsfarbstoff demnach im angeregten Zustand die Abspaltung der Elektronen aus dem Silberhalogenid und deren Weiterleitung bewirken [10]. Die Abspaltung eines Elektrons von einem Bromion des Silberhalogenids bedarf aber mit 81 kcal/Mol eines höheren Energieaufwands, als die eingestrahlten Quanten im sensibilisierten Gebiet zu liefern vermögen. Daher muß ein Potentialfeld vorhanden sein, das die positive Ladung eines Silberions an dem in der Regel räumlich entfernten Bromion zur Auswirkung kommen läßt. Hierbei wird der Sensibilisierungsfarbstoff insofern wirksam, als er im angeregten Zustand zur Aufnahme und Weiterleitung eines Elektrons befähigt ist. Energetische Überlegungen brachten uns zu der Auffassung, daß bei den meisten Sensibilisatoren im angeregten Zustand der optimale Wert positiver Ladungsanhäufung an der Berührungsstelle mit dem Silberhalogenid noch nicht erreicht wird. Auf diesen Überlegungen aufbauend, haben wir mit A. KEILER folgende 1.1'-Diphenylimidocarbocyanine dargestellt [11] und auf ihr Sensibilisierungsverhalten geprüft. Von den mesomeren



Grenzzuständen dieser Farbstoffe interessieren in diesem Zusammenhang besonders diejenigen, die die beiden äthylsubstituierten Stickstoffatome betreffen, da diese bei der Fixierung dem Silberhalogenid zugekehrt sind. Sie sind in der angeregten Molekel die Stellen des positiven Potentials. Die Intensität desselben wurde durch die Substituenten an den beiden anderen Stickstoffatomen beeinflußt. Es war hierbei anzunehmen, daß der p-Bromphenylrest II als Substituent einen stärkeren Elektronenzug ausübt als der Phenylrest I und somit zu einer Erhöhung des positiven Potentials führt, was eine Stärkung der sensibilisierenden Wirkung im Gefolge haben müßte. Beim m-Bromphenylrest III war eine Verstärkung der sensibilisierenden Wirkung zu erwarten, wenn das Bromatom einen reinen Feldeffekt bewirkt. Für den Fall eines alternierenden Effekts mußte sich dagegen eine Abschwächung ergeben. Die Ergebnisse stimmen mit den theoretischen Erwägungen überein. Der p-Bromphenylrest sensibilisiert wesentlich stärker als der unsubstituierte Phenylrest, während der m-Bromphenylrest zu einer starken Abschwächung der sensibilisierten Wirkung gegenüber dem unsubstituierten Phenylrest führt. Es handelt sich hierbei also um einen alternierenden Effekt.

Wir glauben, daß damit auch das Schema der Elektronenleitung im biologischen Geschehen in der dicht gepackten organischen Substanz der Mitochondrien gegeben ist. Denn auch hier liegen im wesentlichen scheibchenförmige Molekeln in der entsprechenden Anordnung vor. Als Anregungsenergie kommt, soweit es sich um die tierische Zelle handelt, allerdings nur chemische Energie in Frage. Wenn prinzipiell hiergegen auch keine Bedenken bestehen, so müßten doch in der Regel die Quanten, die zur Anregung führen, energieärmer sein als die Lichtquanten im sichtbaren Gebiet. Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, diese Probleme theoretisch und experimentell zu klären.

In konsequenter Verfolgung unserer Vorstellungen zur Sensibilisierung ergibt sich, daß bei der Desensibilisierung eine Blockierung des Energie- und Elektronenleitungsmechanismus erfolgt. Die Desensibilisatoren gehören zwei Gruppen an. Bei denjenigen, die Nitrogruppen enthalten, erfolgt eine Störung der Energieleitung entsprechend der fluoreszenzlöschenden Wirkung der Nitrogruppen durch Übergang der Anregungsenergie in Wärme. Der andere Typ von Desensibilisatoren sind in der Regel Phenazinfarbstoffe, die leicht unter Aufnahme von Elektronen in die Leukoverbindung übergehen. Sie werden also, in die Elektronenleitungsbahn des Sensibilisierungsfarbstoffs eingeschaltet, Elektronen festhalten und so die Bahn blockieren. Während die Phenazinfarbstoffe im allgemeinen zwei Elektronen aufnehmen, erscheint es auch möglich, daß Substanzen, die unter Aufnahme eines Elektrons leicht in einen radikalartigen Zustand übergehen, zu einer derartigen Blockierung des Energie- und Elektronenleitungsmechanismus führen. Wir halten es in diesem Zusammenhang für nicht unwahrscheinlich, daß im biologischen Geschehen bei der Bildung experimenteller Tumoren derartige Störungen vorliegen. Es ist bekannt, daß die Substanzen vom Typ des Buttergelbs im Organismus abgebaut werden, wobei Verbindungen nach der Art des Wursterschen Rots entstehen können, das ein Radikalkation ist. Eigene Untersuchungen zusammen mit WOGGON [*12*] haben gezeigt, daß höher anellierte aromatische Kohlenwasserstoffe die Tendenz zeigen, bei der Reduktion nur ein Elektron unter Bildung eines Radikalanions zu übernehmen. Wir halten daher den Schluß für erlaubt, daß Radikalionen in der Lage sind, den biologischen Elektronenleitungsmechanismus zu blokkieren. Ihre Spezifität und ihre stark verzögerte Wirkung dürfte daher rühren, daß sie als Cofermente wirken, zu der sich nur in sehr spezifischer Weise Apofermente gesellen können. Durch Anwendung eines im biologischen Geschehen spezifisch wirkenden Oxydationsmittels müßte es möglich sein, eine derartige Blockade aufzuheben. Versuche, hierfür Dehydroascorbinsäure anzuwenden, führten in der Tat im Tierversuch zur Einschmelzung von Tumoren bis Erbsengröße nach vorangegangener Wiederherstellung der normalen Zellatmung [*13*]. Klinische Versuche bestätigen diese Ergebnisse [*14*].

Literatur

[*1*] BÜCHER, TH., u. J. KASPERS: Naturwiss. **33**, 93 (1946). — [*2*] Siehe z. B. NEUNHOEFFER, O.: Reaktionsmechanismus am Substrat bei der heterogenen Katalyse. Chem. Technik **9**, 3 (1957). — [*3*] SCHEIBE, G.: Z. Elektrochem. **47**, 73 (1941). — [*4*] WIRTZ, K.: Z. Elektrochem. **54**, 47 (1950). — [*5*] NEUNHOEFFER, O., u. H. ULRICH: Z. Elektrochem. **59**, 122 (1955). — [*6*] FOERSTER, TH.: Fluoreszenz organischer Verbindungen, S. 109. Göttingen: Vandenhoeck u. Ruprecht 1951. — [*7*] Zu dieser Auffassung, die von der von NEUNHOEFFER u. ULRICH (l. c.) geäußerten etwas abweicht, kommen wir auf Grund von Röntgenstrukturuntersuchungen. — [*8*] Mit E. RUSKE (unveröffentlicht). — [*9*] FOERSTER, TH.: Z. Elektrochem. **54**, 42, 531 (1950). — WELLER: Z. Elektrochem. **56**, 662 (1952). — [*10*] Zusammenfassung der bisherigen Anschauungen über optische Sensibilisierung bei H. WOLFF, Fortschr. chem. Forsch. **1955**, 503 bis 602. — [*11*] SPRINGER, J.: Chem. Ber. **91**, 122 (1958). — [*12*] NEUNHOEFFER, O., u. H. WOGGON: Liebigs Ann. Chem. **600**, 34 (1956). — [*13*] HEISE, E., W. LÜHRS u. O. NEUNHOEFFER: Naturwiss. **44**, 425 (1957). — [*14*] Unveröffentlicht.

Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

Eingegangen am 26. November 1957

Kurze Originalmitteilungen

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich

Massenspektrometrische Untersuchung von Chemisorptions- und Assoziationsreaktionen mit Hilfe einer neuen Feldemissionsionenquelle

Eine Feldemissionsionenquelle nach INGHRAM und GOMER[1a, b]) wurde zwecks Intensitätssteigerung zu einem fokussierenden System weiterentwickelt. Eine genauere Beschreibung dieser Ionenquelle wird an anderer Stelle erfolgen. Die Feldemissionsionenquelle wurde mit einem Massenspektrometer Nierscher Bauart verbunden. Schon in den einleitenden Untersuchungen wurden neue Ergebnisse über Chemisorptions- und Assoziationsreaktionen gewonnen. Bei der Chemisorption von Äthanol an der mit Sauerstoff bedeckten Wolframspitze der Feldemissionsionenquelle entstehen C_2H_5O-Radikale. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit einer Beobachtung von INGHRAM und GOMER, die in analoger Weise bei der Chemisorption von Methanol an der Wolframspitze CH_3O-Radikale fanden. Die relativen Häufigkeiten der $C_2H_5O^+$- bzw. CH_3O^+-Ionen sind etwa von der gleichen Größenordnung wie die der $C_2H_5OH^+$- bzw. CH_3OH^+-Ionen. Ferner konnte bei der Chemisorption des Äthanols die Entstehung von Acetylradikalen, bei der des Methanols die Bildung von Formylradikalen nachgewiesen werden. Die gemessenen Ionenhäufigkeiten dieser Radikale betragen etwa $^1/_{10}$ derjenigen der Muttermolekeln; sie sind andererseits etwa um den Faktor 10^3 größer als die der in den Feldemissions-Massenspektren einiger Molekeln auftretenden Sekundärionen, welche durch Umladung entstehen. Ein derartiger Prozeß für die Bildung der Acetyl- und Formylradikale kann daher mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Die Feldemissionsionenquelle eignet sich sehr gut zur Untersuchung von Assoziationsreaktionen, da die schwach gebundenen van der Waals-Molekeln nicht wie in einer Elektronenstoß-Ionenquelle durch Stöße von ionisierenden Elektronen dissoziiert werden.

Es wurde die Assoziation von Wasser, Methanol und Methanol-Wassermischungen untersucht. Die starke Assoziation des Wassers wurde durch den Nachweis der Ionen der Wasser-Polymeren $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$ und $(H_2O)_4$ bestätigt[1c]). Das Methanol ist ebenfalls stark assoziiert; es wurden die Ionen der Molekeln CH_3OH, $(CH_3OH)_2$, $(CH_3OH)_3$ und $(CH_3OH)_4$ gefunden. Bei der Untersuchung des etwa im Verhältnis 1:1

Tabelle 1. *Relative Ionenhäufigkeiten* (H_2O bzw. CH_3OH = 100)

Wasser		Methanol		Methanol-Wasser-Mischung			
H_3O^+	100	CH_3OH^+	100	CH_3OH^+	100	$(CH_3OH)_2 \cdot H_3O^+$	0,005
$(H_2O)_2^+$	100	$(CH_3OH)_2^+$	100	$CH_3OH \cdot H_3O^+$	200	$(CH_3OH) \cdot H_2O_3^+$	0,01
$(H_2O)_3^+$	3	$(CH_3OH)_3^+$	0,001)*)	$CH_3OH \cdot (H_2O)_2^+$	10	$(CH_3OH)_3 \cdot (H_2O)_2^+$	0,01
$(H_2O)_4^+$	0,1	$(CH_3OH)_4^+$	0,01	$(CH_3OH)_2 \cdot H_3O^+$	10		

*) Bei einigen Versuchen war die $(CH_3OH)_3^+$-Häufigkeit aus noch nicht geklärten Gründen auf 0,1 erhöht.

gemischten Methanol- und Wasserdampfes konnten die in der Tabelle 1 angegebenen Assoziate nachgewiesen werden. Die in der Tabelle enthaltenen, vorläufigen Zahlenwerte dienen zur Kennzeichnung der Größenordnung der relativen Ionenhäufigkeiten. Diese hängen in noch zu untersuchender Weise vom Druck, der Temperatur und dem Mischungsverhältnis ab.

Einzelheiten über diese Untersuchungen sollen später an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Institut für Physikalische Chemie der Universität, Bonn
H. D. BECKEY

Eingegangen am 31. März 1958

[1]) INGHRAM, M. G., u. R. GOMER: a) J. Chem. Physics **22**, 1279 (1954). — b) J. Amer. Chem. Soc. **77**, 500 (1955). — c) Z. Naturforsch. **10a**, 863 (1955).

Zellartige Strukturen unter fluiden Stoffpaaren

Glasschmelzen eignen sich trotz ihrer schweren Zugänglichkeit bei hohen Temperaturen gut dazu, Vorgänge an Grenzflächen uneinheitlicher flüssiger Stoffpaare zu erfassen. Man kann jedes sich wegen hoher Viskosität zögernd einstellende Stadium einfrieren und schlierenmikroskopisch untersuchen[1a,b]). Von dieser Seite her ergab sich daher auch die Entdeckung des „Schlierenwirbelphänomens", einer „kapillaren Hydrodynamik"[1d]) als Äußerung einer spezifischen *Dyn*amik der Oberflächen*aktivität (Dynaktivität)*[1e]), wenn Oberflächenspannung und Dichte beider, an eine gemeinsame Gasphase angrenzenden Partner entgegengesetzte Werte aufweisen, also $\sigma_A > \sigma_B$; $\varrho_A < \varrho_B$, von JETTMAR und ROESLER[2]) in die Formel gekleidet: $(\varrho_A - \varrho_B) \cdot (\sigma_A - \sigma_B) < 0$. In diesem Fall tritt bei löslichen Flüssigkeiten ein der gegenseitigen Durchdringung vorausgehendes, der Schwerkraft entgegengerichtetes, von Grenzflächenkräften gesteuertes Geschehen ein. Es wirkt sich aus im Sinne einer *einseitigen* Vereinnahmung von Substanz, Wachstum und Teilung des zellenförmigen Einschlusses durch Abbau von Grenzflächenenergie, auch an Fettemulsionen und *Eiweiß*[1f]). Die tangentialen Schubkräfte lösen verschieden große hydrodynamische Vorgänge aus, die auch mikrokinematographisch festgelegt wurden[1c]). — Stets bricht der einhüllende Partner von der Gasphase her in den anderen ein. Gasblasen, die solche Grenzflächen anfahren, bilden lebhaft stimulierende Ansatzpunkte für diesen spontanen Durchmischungsprozeß[1c]). Auch eine dritte Flüssigkeitsphase kann die gleiche Wirkung hervorrufen[2]).

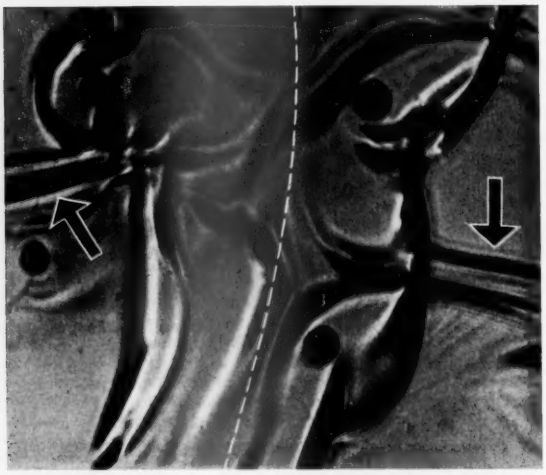


Fig. 1. Im Einflußbereich von 4 Blasen entwickeln sich aus dem ursprünglichen Verlauf der noch ungestörten Grenzfläche (weiß gestrichelte Linie) und im Zuge ihrer Deformation „Ausläufer" als „dynaktive Spaltflächen" (Pfeile). Schlierenmikroskopisch; Maßstab: 60:1

Es war an Modellflüssigkeiten[1c,d,f]) erkannt worden, daß der dynaktive Einwirbelungs- und Aufspaltprozeß eingeschlossener Raumteile sich zentralsymmetrisch vollzog und eine regelrechte Teilung solcher Raumteile bis zum Zerfall in Sektionen vornehmen konnte. Damit rückt die an Glasschmelzen schon früher beobachtete, gegenseitige Durchdringung unterschiedlicher Raumteile in Form einer *netz*artigen Struktur[1b]) in ein neues Licht: Geometrisch ungestörte Grenzflächen folgen dem Prinzip der Dynaktivität durch gleichmäßige Ausbreitung der spezifisch schwereren Flüssigkeit mit der kleineren Oberflächenspannung *über* die leichtere mit der größeren Oberflächenspannung (Fig. 1). Sobald aber in ihr liegende Störungen auftreten z. B., in Form gasförmiger Partikeln (Blasen), die in sie einrücken oder sie anfahren, so verleihen diese dem Prinzip der Dynaktivität örtlich durch Instabilität einen zusätzlichen Impuls in horinzontaler oder vertikaler Richtung. Es bilden sich Adern, Stauchungen, Aufspaltkapillaren usw. als Folge eines Durchbruchs der Grenzfläche (Fig. 1). Sie können sich im Gleichgewicht der Schubkräfte zu einer mehr oder weniger polygonalen Netzstruktur ausbilden, wie sie der Anordnung biologischer Zellstrukturen ähnlich sind (Fig. 2). In den (wie bei Schäumen doppelwandigen) Adern findet eine bevorzugte stoffliche Wanderung statt; sie umschließen Parzellen des anderen Stoffes. Dann erst wird das seltsame Gefüge ein Opfer der Diffusion und verschwindet durch regelrechte Lösung.

Aus den Beobachtungen ist zu schließen, daß bei Vorhandensein fluider Stoffe, die dem Prinzip der Dynaktivität unterliegen,

1. die (an eine Gasphase angrenzende) Oberfläche solcher Flüssigkeitspaare von besonderer Wirksamkeit auf deren Homogenisierung ist;

2. bei Gegenwart besonderer Reizzentren wie gasförmigen Partikeln ein hinreichender Bedingungskomplex vorliegt, um durch die Wirkung grenzflächenaktiver Molekularkräfte spontan zellenartige Strukturen auszubilden.

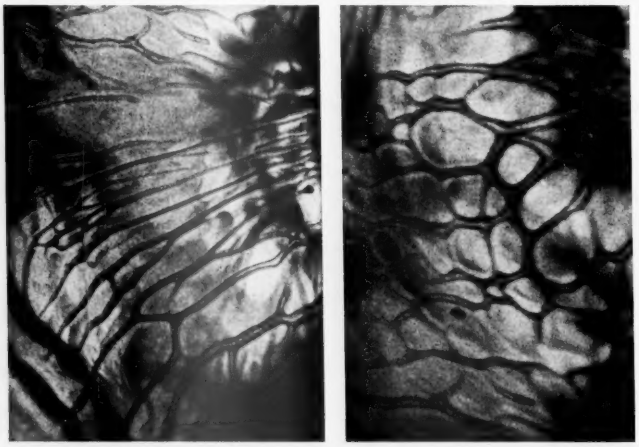


Fig. 2. Ader- und zellenförmige Netzstruktur bei der Durchdringung „dynaktiver" Flüssigkeitspartner. Hier sichtbar gemacht durch kolloidale Ausfällung einer dunkel färbenden Bleiverbindung an der Grenzfläche mit einem reduzierend wirkenden Glas. Maßstab: 100:1

Gelsenkirchen/Tutzing

H. JEBSEN-MARWEDEL

Eingegangen am 12. März 1958

[1]) JEBSEN-MARWEDEL, H.: Glastechn. Ber. a) **22**, 4 (1948); b) **27**, 357 (1954); c) **29**, 233 (1956). — Kolloid-Z. d) **111**, 46 (1948); e) **137**, 118 (1954); f) **150**, 137 (1957). — [2]) JETTMAR, W., u. F. C. ROESLER: Kolloid-Z. **123**, 2 (1951).

Eine Anomalie im Verhalten der magnetischen Eigenschaften von Ba-Ferrit als Funktion der Temperatur der Schlußsinterung

Die magnetischen Eigenschaften hartmagnetischer Ferrite hängen unter anderem empfindlich von der Dauer der Schlußsinterung und der dabei eingestellten Temperatur ab[1]). Hält man die Dauer der Schlußsinterung konstant und stellt die oxydischen Dauermagnete bei verschiedenen Schlußsintertemperaturen her, so zeigen die daran gemessenen Eigenschaften folgenden Verlauf: Die Sättigungsmagnetisierung steigt zusammen mit der Dichte monoton mit steigender Schlußsintertemperatur, während die Magnetisierungskoerzitivkraft monoton fällt. Durch geeignete Zusätze lassen sich die Bereiche der Schlußsintertemperaturen, in denen die genannten Abhängigkeiten auftreten, um bis zu 100° C verschieben, und auch die Steilheit der monotonen Anstiege oder Abfälle über der Temperatur der Schlußsinterung ist durch diese Zusätze zu beeinflussen[2-6]).

Bei der Untersuchung der Eigenschaften von Bariumferrit mit verschiedenen Kieselsäurezusätzen wurde ein anomales Verhalten der Dichte und der magnetischen Größen in Abhängigkeit von der Temperatur der Schlußsinterung gefunden, wenn die Kieselsäure in Form von Kalziumsilikat $CaOSiO_2$ eingeführt wurde. In Tabelle 1A sind Meßergeb-

nisse an Proben dargestellt, bei denen $BaCO_3$ und aus Oxalat gewonnenes Fe_2O_3 die Ausgangsrohstoffe waren. Die $CaOSiO_2$-Zugabe war so bemessen, daß 1 Gew.-% SiO_2 im Endprodukt vorliegen sollte. Zwischen der Vorsinterung und dem Pressen wurde das Material 2 Std trocken in einer Kugelmühle und 3 Std naß in einer Schwingmühle gemahlen.

Die Meßwerte der bei 1120 und 1150° C gesinterten Proben zeigen das normale Verhalten steigender Dichte, Sättigung und Remanenz sowie fallende Koerzitivkraft; dasselbe Verhalten erkennt man bei Vergleich der Werte der bei 1180 und 1230° C behandelten Proben. Bei Betrachtung der an den bei 1150 und 1180° C gesinterten Proben gemessenen Werte erkennt man jedoch ein gerade umgekehrtes Verhalten: Dichte, Sättigung und Remanenz nehmen hier mit steigender Temperatur der Schlußsinterung ab, während die Koerzitivkraft steigt.

Zu einer ersten qualitativen Deutung der geschilderten Anomalie liegt es nahe, auf die bei 1150° C stattfindende Umwandlung des $CaOSiO_2$ von der bei tieferen Temperaturen stabilen β-Modifikation in die α-Modifikation hinzuweisen. Gibt man nämlich zu den gleichen Ausgangsmaterialien statt

Tabelle 1. *Dichte, Sättigungsmagnetisierung $4\pi J_s$ (bei 6500 Oe), Remanenz B_r und Magnetisierungskoerzitivkraft ${}_JH_C$ von Ba-Ferrit mit Zusatz als Funktion der Temperatur der Schlußsinterung*

Zur Vorsinterung wurde das Material 3 Std auf 1000° C (bei A) bzw. auf 1050° C (bei B) gehalten. *Zusatz bei A:* $CaOSiO_2$ (eingestellt auf 1 Gew.-% SiO_2); *bei B:* $CaCO_3$ und SiO_2 (eingestellt auf die gleiche Menge $CaOSiO_2$ wie bei A).

	Schlußsinterung 30 min bei	Dichte g/cm³	$4\pi J_s$ G	B_r G	${}_JH_C$ Oe
A	1120° C	4,6	3400	2010	3000
	1150°	4,8	3720	2200	2810
	1180°	4,7	3370	1870	2920
	1230°	5,0	4650	2130	2600
B	1120° C	4,6	3440	2000	2890
	1150°	4,9	3850	2060	2780
	1180°	5,0	4020	2130	2240
	1220°	5,0	4380	1360	350

$CaOSiO_2$ die entsprechenden Mengen CaO in Form von $CaCO_3$ und die Kieselsäure als feingemahlenen Quarzsand hinzu, so ergibt sich ein völlig normales Verhalten der einzelnen Größen als Funktion der Temperatur der Schlußsinterung, wie in Tabelle 1 B gezeigt wird. Die Proben wurden genauso behandelt wie die in Tabelle 1 A, lediglich die Vorsintertemperatur betrug 1050° C.

Physikalisches Institut der Hochschule für Verkehrswesen (Direktor: Prof. Dr. habil. H. G. Müller), *Dresden A 1, Schnorrstraße 56*

Günther Heimke

Eingegangen am 17. März 1958

[1]) Rathenau, G. W., J. Smit u. A. L. Stuijts: Z. Physik **133**, 250 (1952). — [2]) Okamura, T., H. Kojima u. S. Watanabe: Sci. Rep. R I TU, A **7**, 411, 418 (1955). — [3]) Kojima, H.: Sci. Rep. R I TU, A **7**, 502, 507 (1955). — [4]) Guillaud, Ch., u. G. Villers: C. R. [Paris] **242**, 2817 (1956). — [5]) Pawlek, F., u. K. Reichel: Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 241 (1957). — [6]) Heimke, G.: Wissenschaftl. Z. Hochsch. Verkehrswes. (im Druck).

Effect of Variation of the Dielectric Constant of the Solvent on Sound Absorption in $MnSO_4$ Solutions

Liebermann[1]) studied sound absorption in $MgSO_4$ solutions and attributed the excess sound absorption in $MgSO_4$ solutions either to unimolecular reaction $A \rightleftarrows B$ or due to dissociation reaction $AB \rightleftarrows A + B$ involving $MgSO_4$ molecules or its ions. Leonard[2]), Wilson[3]) and Kurtze and Tamm[4]) have shown independently that the absorption is linearly proportional to the concentration. This led to the explanation that the process is unimolecular $A \rightleftarrows B$, with a relaxing transition between two energy states of the ion-pairs.

Ultrasonic absorption in $MgSO_4$ solutions using solvent of different dielectric constant (using water-dioxane mixtures) has been studied by Bies[5]). If the mechanism for the excess sound absorption lies in the dissociation process, then the variation in the dielectric constant of the solvent will have marked effect on the sound absorption, because the dissociation equilibrium will be shifted with the variation in the dielectric constant of the solvent.

In the present investigation sound absorption in $MnSO_4$ solutions using solvent of dielectric constant equal to 78·5 (water), 56·5 (25% by weight of dioxane) and 48·0 e.s.u. (35% by weight of dioxane) have been studied. The solvent used are water-dioxane mixtures. Sound absorption in $MnSO_4$ solutions have been studied by optical method based upon Debye-Sear's effect in the frequency range 1—6 Mcs. Special crystal holder has been designed for working in conducting liquid. A Dumont type 6291 photomultiplier tube has been used for the intensity measurements of the central maxima in absorption measurements.

Results and Discussions. Absorption is found to increase considerably with the decrease in the dielectric constant which is the case with $a'\lambda$ (excess sound absorption × wavelength) also. This supports dissociation reaction as the variation in the dielectric constant of the solvent should lead to the dis-

Table 1

$1/D$	0·0127	0·0177	0·0208
$\log K_2$	9·4742	9·7832	9·9528

The constant values of the absorption cross-section Q (all constant from 0·02 up to 0·1) for different frequencies f are:

f	2	3	4	5	Mc/s
Q	66	122·5	155	165	10^{-26} m²

turbance of the equilibrium in the case of dissociation reaction and influence the absorption. The relaxation frequency of $MnSO_4$ is found to be about 3 Mcs. The variation of the relaxation frequency with concentration and also with the change in the dielectric constant of the solvent have been studied. The variation of the relaxation frequency is as shown in Fig. 1 (relaxation frequency at different dielectric constant

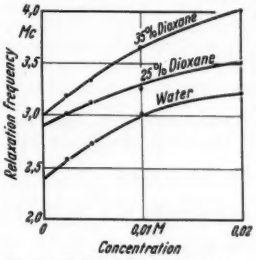


Fig. 1. Relaxation frequency as function of concentration

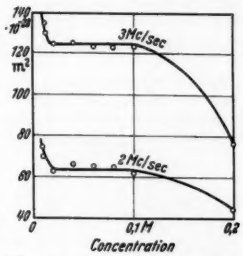


Fig. 2. Absorption cross-section Q vs. concentration

studied). The average experimental error is 2%. The intercept on the frequency axis gives K_1 and as $K = K_1/K_2$ where K is the mass action equilibrium constant obtained from the conductivity bridge measurements, hence K_2 is known. According to Laidler[6]) $\log K_2$ should increase with $1/D$ (D is the dielectric constant) in the case of dissociation reaction. Table 1 shows that $\log K_2$ increases with $1/D$, showing conclusively that the excess sound absorption in $MnSO_4$ solutions is due to dissociation type process.

Acknowledgements. The author is grateful to Dr. G. S. Verma for his constant guidance and encouragement throughout the progress of the present investigation and to C.S.I.R. for the financial assistance.

Department of Physics, University of Allahabad, Allahabad (India)

Sushil Kumar Kor

Eingegangen am 25. November 1957

[1]) Liebermann, L.: Physic. Rev. **76**, 1520 (1949). — [2]) Leonard, R. W.: Technical Report No. 1, Dept. of Physics, U.C.L.A., 1950. — [3]) Wilson jr., O. B.: Technical Report No. 4, U.C.L.A., 1951. — [4]) Kurtze, G., u. K. Tamm: Acustica **3**, 33 (1953). — [5]) Bies, D. A.: J. Chem. Physics **23**, 428 (1955). — [6]) Laidler, K.: Chemical Kinetics, p. 129. McGraw Hill 1950.

Calculation of Composition, Stability and Free Energy of Formation of Complex Argentothiocyanate Ion from Solubility Data

In publications from this laboratory, solubility data have been utilized for the calculation of the composition of soluble complexes formed by the dissolution of an insoluble substance in a suitable solution[1a]). Thus, the composition of

polybromides and polyiodides[1b]), polychlorides[1c]), and complex argentothiosulphates[1d,e]),[2a,b]), have been calculated from solubility measurements. We have also been able to calculate the stability and the thermodynamic constants in the case of $AgBr—NH_3—H_2O$ system[2c]).

The calculations have now been extended for the elucidation of the composition of the complex ion formed in the system: $AgBr—KCNS—H_2O$, and the data reported by RANDALL and HALFORD[3]) utilized for this purpose. These authors have postulated the formula of the complex and have confirmed their postulated formula indirectly. It will be seen that our method leads to the direct calculation of the stoichiometry, without any prior assumption of the composition.

The dissolution of silver bromide in aqueous potassium thiocyanate, leading to complex formation may be represented by:

$$AgBr + nKCNS \rightleftharpoons [Ag(CNS)_n]^{-(n-1)} + nK^+ + Br^- .$$

The formation constant is $K = [\text{Complex}]/\{[KCNS]^n[AgBr]\}$. If a is the solubility of silver bromide in c concentration of potassium thiocyanate, and the solubility of silver bromide in water $= b$,

$$[\text{Complex}] = (a - b); \quad [Ag^+] = b;$$

$$[KCNS] \text{ used} = n(a - b); \; [KCNS] \text{ free} = c - n(a - b).$$

Therefore $K = (a - b)/\{(c - an + bn)^n b\}$, and for corresponding concentrations a', b' and c':

$$K = (a' - b')/\{(c' - a'n + b'n)^n b'\}.$$

If $(a - b) = s$ and $(a' - b') = s'$, there follows, since $b = b'$

$$\frac{s}{s'} = \left[\frac{(c - sn)}{(c' - s'n)}\right]^n .$$

Taking logarithms of both sides we have,

$$\log s/s' = n\,[\log(c - sn) - \log(c' - s'n)].$$

Expanding the right hand side in power series and neglecting the second and higher terms of the series, we finally get,

$$\log s/s' = n \log c/c'; \qquad n = (\log s/s')/(\log c/c').$$

$s = a - b$ and, since b is small as compared to a, we have,

$$n = \log(a/a')/\log(c/c').$$

As we shall see in Table 1, n works out to be equal to 2, hence the formation constant

$$K = \frac{a}{(c - 2a)^2 \cdot b}.$$

From a knowledge of K, the free energy of formation ΔF^0, has been calculated with the help of the relation:

$$\Delta F^0 = -R\,T \ln K$$

where R = gas constant and T = the absolute temperature. The values of the different constants as calculated by us, have been reported in Table 1.

Table 1. *Solubility of Silver bromide in potassium thiocyanate at 25°C [Data from[3])]*

KCNS*)	AgBr**)	n	$\log K$	KCNS	AgBr	n	$\log K$
0·2510	0·0011	—	—	0·7577	0·0285	2·1	3·63
0·2702	0·0012	1·8	3·47	0·7762	0·0307	1·9	3·95
0·5205	0·0075	2·5	3·45	1·0089	0·0663	2·0	3·99
0·5819	0·0085	2·0	3·68		Average		3·69

*) KCNS = concentration of KCNS in gM/litre. — **) AgBr dissolved in gM/litre.

The results therefore show the formation of the complex ion $[Ag(CNS)_2]^-$ in solution, a conclusion which supports the well known results by other methods. The value of $\log K$ works out to be 3·69, and that of ΔF^0 — 5·1 K · cals. at 25° C.

Thus, we have been able to utilize the solubility data for the direct calculation of the composition of the complex ion, without any prior assumptions. The method promises to be of general application, but it must be understood that it will be useful only in such complexes, where sn is smaller than c, where one can afford to neglect the higher terms in the power series.

Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

ROSHAN LAL SETH and ARUN K. DEY

Eingegangen am 14. März 1958

[1]) DEY, A.K.: a) Dokl. Acad. Sci. USSR. **58**, 1047 (1947). — b) J. Indian Chem. Soc. **24**, 207 (1947). — Proc. Nat. Acad. Sci., India A **25**, c) 202, d) 205 (1956). — e) J. Inorg. Nucl. Chem. **6**, 71 (1958). — [2]) SETH, R.L., and A.K. DEY: a) Z. phys. Chem. (1958) b) Current Sci. (India) **27** (1958). — c) Proc. Nat. Acad. Sci., India A **26**, 312 (1957). — [3]) RANDALL, M., and J.O. HALFORD: J. Amer. Chem. Soc. **52**, 178 (1930).

Photochemische Bildung von Titanperoxyd

Bei der Untersuchung der Photochromie und des photochemischen Verhaltens von Titandioxyd wurde beobachtet, daß reines, aus Titantetraäthylat-Lösungen durch Hydrolyse gefälltes Titandioxyd (Wassergehalt des getrockneten Präparates etwa 20%) bei Einwirkung von langwelligem UV irreversibel gelb verfärbt wird. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen verblaßt die Färbung allmählich und verschwindet bei etwa 600° C ganz. Auf diese Temperatur erhitzte Proben sind gegen erneute Einwirkung von UV-Strahlung unempfindlich. Die Remissionskurve — gegen reines, nicht verfärbtes Titandioxyd gemessen — zeigt das gleiche Absorptionsmaximum bei 410 mμ wie ein $TiO_2/TiO_2 \cdot 2\,H_2O$-Gemisch. Interessant ist, daß nach TEDESCHI[1]) das Absorptionsmaximum einer peroxydierten verdünnten schwefelsauren Titandioxyd-Lösung auch bei 410 mμ liegt. Die Abscheidung von Jod beim Schütteln mit neutraler KJ-Lösung läßt auf das Vorhandensein von peroxydisch gebundenem Sauerstoff schließen. Die gebildete Titanperoxydmenge ist gering, da die oberflächliche Verfärbung der TiO_2-Partikeln ein weiteres Eindringen der UV-Strahlung verhindert. Es wird angenommen, daß zuerst die Bildung von H_2O_2 durch das Titandioxyd photokatalysiert wird und erst in sekundärer Reaktion aus TiO_2 und H_2O_2 das Titanperoxyd entsteht. Eine ausführliche Mitteilung ist nach Abschluß der Untersuchungen in der „Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie" vorgesehen.

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität, Berlin-Dahlem (Direktor: Prof. Dr. K.F. JAHR)

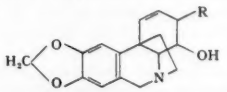
H. KNOLL, R. FRYDRYCH und U. KÜHNHOLD

Eingegangen am 27. März 1958

[1]) TEDESCHI, B.: Atti Ist. Veneto **100** (II), 13 (1941).

Neue Amaryllidaceen-Alkaloide

Aus Zwiebeln der ostafrikanischen Amaryllidacee *Haemanthus multiflorus* MARTYN wurde neben Lycorin, Chlidanthin, Haemanthidin und Hippeastrin ein bisher nicht bekanntes Alkaloid $C_{16}H_{17}O_3N$ (ber. C 70,83, H 6,32, N 5,16; gef. C 70,70, H 6,20, N 5,29, OCH_3 0, N-CH_3 0), Schmp. 174 bis 175°, $[\alpha]_D$: + 147° ($CHCl_3$), mit tertiär-basischem Stickstoff (Jodmethylat: Schmp. 263 bis 264°), einer Methylendioxy- und einer alkoholischen Hydroxy-Gruppe (*O*-Acetyl-perchlorat: Schmp. 192°) sowie einer hydrierbaren Doppelbindung (Dihydro-Derivat: Schmp. 218 bis 220°) isoliert, das wir als Haemultin bezeichnen. Es besitzt wahrscheinlich die Konstitution I, da es auch aus Haemanthamin, dem nach unseren bisherigen Untersuchungen die Strukturformel II zugeschrieben werden kann, durch reduktive Entmethoxylierung mit Natrium und Amylalkohol erhältlich ist.



I: R = H
II: R = OCH_3

Zwei weitere noch nicht beschriebene Alkaloide fanden wir bei erneuter Aufarbeitung der bereits untersuchten Narcissen-Sorten *N. odorus* var. *rugulosus* und „Peeping Tom"[1]). Die erstere enthielt geringe Mengen einer Base $C_{16}H_{19}O_4N$ (ber. C 66,42, H 6,62, N 4,84, 1 N-CH_3 5,19; gef. C 66,33, H 6,53, N 4,78, OCH_3 0, N-CH_3 1,75), Schmp. 186°, $[\alpha]_D$: + 67° ($CHCl_3$), mit einer Methylendioxy-, einer alkoholischen Hydroxy- und einer N-Alkyl-Gruppe, für die wir den Namen Rulodin vorschlagen. Aus „Peeping Tom" wurde eine als Penarcin bezeichnete tertiäre δ-Lacton-Base $C_{18}H_{21}O_4N$ (ber.

C 68,55, H 6,71, N 4,44, 2 OCH_3 19,68, 1 N-CH_3 4,77; gef. C 68,69, H 6,76, N 4,46, OCH_3 19,35, N-CH_3 2,76), Schmp. 171 bis 172°, $[\alpha]_D$: +110° ($CHCl_3$), isoliert, die in ihrem IR-Spektrum weitgehend mit Homolycorin übereinstimmt und daher mit diesem diastereomer sein dürfte.

Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin
H.-G. Boit, W. Döpke und W. Stender

Eingegangen am 18. März 1958

[1]) Boit, H.-G., W. Stender u. A. Beitner: Chem. Ber. **90**, 725 (1957).

The Fries-Rearrangement of α-Naphthyl Trimethylacetate

Only a few examples of a Fries-Rearrangement with esters of trimethylacetic acid appear in the literature[1],[2]. The catalyst used in these experiments was $AlCl_3$ and the rearrangement was only successful when carried out in a solvent at relative low temperatures. Baltzly and co-workers[2]) showed that only traces of ketonic material could be isolated if the reaction has been run in the absence of a solvent and at elevated temperatures. One of us found[3]) that $SnCl_4$ as a catalyst in the Fries-Rearrangement of α-naphthyl acetate (I) produces the ortho isomers almost exclusively under all conditions — that is with and without a solvent. We now have treated a whole series of α-naphthol esters with $SnCl_4$ and obtained predominantly the corresponding ortho isomers as previously shown[3]) with I. Interestingly enough, in a large excess of $SnCl_4$ without the use of a solvent, α-naphthyl trimethylacetate (b.p. 157° at 5 mm Hg, C calc. 78·96, H calc. 7·06; C found 78·82, H found 6·93) rearranges to 2-trimethylacetyl-l-naphthol (II), (m.p. 66 to 68°, C calc. 78·96, H calc. 7·06; C found 78·92, H found 6·99). II was identified by C, H-analysis and by its IR-spectrum, which shows a carbonyl absorption at about 1625 cm^{-1}. This value, in good agreement with data of homologues of II published recently by Hunsburger[4]), represents a shift of the carbonyl band to higher wavelength due to hydrogen bonding effects. Another noticeable effect of hydrogen bonding is the weakening of the hydroxyl absorption at approximately 3000 cm^{-1}.

These successful rearrangements of trimethylacetates, especially the one here reported which succeeded in $SnCl_4$ without a solvent, exclude a mechanism for the Fries-Rearrangement involving a standard oxo-carbonium ion mechanism, since it is well known[5]) that $(CH_3)_3C-\overset{\oplus}{C}=O$ decomposes to yield $CO+(CH_3)_3C^{\oplus}$.

A mechanism which takes these facts into account along with details of this investigation will be published elsewhere.

University of Cincinnati Department of Chemistry, Cincinnati 21, Ohio
Hans Zimmer and Richard E. Eibeck

Eingegangen am 22. März 1958

[1]) Tarbell, D.S., and P.E. Fanta: J. Amer. Chem. Soc. **65**, 2169 (1943). — [2]) Baltzly, R., W.S. Ide and A.P. Philipps: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2522 (1955). — [3]) D'Ans, J., and H. Zimmer: Chem. Ber. **85**, 585 (1952). — [4]) Hunsburger, I.M.: J. Amer. Soc. **72**, 5626 (1950). — [5]) Boseken, J.: Rec. Trav. Chem. **29**, 100 (1910).

Die Trennung der Cobalamine an Ionenaustauschersäulen

Die säulenchromatographische Trennung der Cobalamine konnte bisher nur an Zellulosepulver mit Erfolg betrieben werden[1]). Da dieses Verfahren aber noch sehr zeitraubend ist und überdies nur 4 bis 5 Faktoren scharf trennt, stellten wir Untersuchungen an, inwieweit mit Ionenaustauschern eine Trennung erzielt werden kann.

Es zeigte sich zunächst, daß eine Absorption des Vitamins B_{12} an sauren Harzen in Gegenwart von Anionen (Chlor-, Formiat-, Acetat- und Citrat-Ionen) nicht eintritt. Die Eluierung mit Puffern führt somit nicht zur Trennung. Lediglich Amberlite XE 97, ein schwach saures Carboxylharz, hält das Vitamin bis zu p_H-Werten von 4,5 bis 4,7 fest. Bei p_H 5 beginnt Cyanocobalamin mit einem R-Wert von 0,025 zu wandern, tritt aber sehr diffus aus.

Andere saure Harze (Dowex 50 in 4-, 8- und 12%iger Divinylbenzolvernetzung, Amberlite XE 69, Merck Austauscher IV) halten nur in der H^+-Form Cyanocobalamin fest. Da eine kontinuierliche Elution über eine Veränderung des p_H-Wertes bei diesen Harzen aber nicht möglich ist, haben wir versucht, die Ionenaustauschersäule so einzustellen, daß schon eine Eluierung mit reinem Wasser zur Trennung führt. Dies gelingt sehr einfach durch Behandlung des Harzes mit NH_4Cl von bestimmtem p_H-Wert und nachfolgende schnelle Elution der Cl^--Ionen mit Wasser. Das Harz enthält so H^+- und NH_4^+-Ionen in bestimmtem Verhältnis, die mit den zu trennenden Stoffen austauschen können. Die Wanderungsgeschwindigkeit ist direkt abhängig von der NH_4-Ionenkonzentration und damit nach Belieben wählbar. Wir konnten so bis zu 10 Cobalamine aus den Faeces von Hühnern, die radioaktives Kobaltchlorid ($^{60}CoCl_2$) per os erhalten hatten, trennen. Es ist anzunehmen, daß dieses Prinzip auch bei der Trennung anderer Substanzen Vorteile hat, vor allem dann, wenn Puffersubstanzen bei der weiteren Verarbeitung der Fraktionen stören.

Eine ausführliche Beschreibung der Methodik folgt in einer Fachzeitschrift.

Institut für Tierzucht und Tierfütterung der Universität, Bonn (Direktor: Prof. Dr. H. Havermann)
K.H. Menke

Eingegangen am 28. März 1958

[1]) Friedrich, W., u. K. Bernhauer: Z. Naturforsch. **10b**, 6 (1955).

Ein hochempfindliches, spezifisches Sprühreagenz zum Nachweis von Oxyprolin

Die beiden Iminosäuren Prolin und Oxyprolin werden auf Papierchromatogrammen meist nebeneinander nachgewiesen. Die Gelbfärbung mit Ninhydrin ist relativ unempfindlich, das Besprühen mit Isatin liefert mit beiden Iminosäuren ein kaum zu differenzierendes Blau. Mit Hilfe von Kunstgriffen gelingt es, schließlich doch noch die beiden Komponenten gegenseitig abzugrenzen[1]), wobei die Methode von Kolor und Roberts[2]) besonders eindeutig und empfindlich ist.

Wir haben auf der Grundlage der Oxyprolinbestimmung mit Chloramin-T und p-Dimethylaminobenzaldehyd[3]) ein Reagenz entwickelt, das *nur* mit Oxyprolin auch in Gegenwart aller biologisch vorkommenden Aminosäuren sofort eine rotblaue Farbe liefert und auf welches Prolin nicht anspricht. Die Empfindlichkeit übertrifft nach unseren Erfahrungen alle bisherigen Oxyprolinnachweise (Fig. 1). Mit Sicherheit sind 0,5 γ Oxyprolin pro 1 cm^2 auf Papier Schleicher & Schüll 2043b mgl zu erfassen, was z. B. auch bei der Reinheitsprüfung von Prolin sehr wertvoll ist. Bei einer etwa 100fach höheren Konzentration liefert Prolin einen Fleck, der etwas gelber als der Untergrund gefärbt ist und nach mehreren Tagen in Grün übergeht. Asparaginsäure färbt sich mehrere Tage nach dem Besprühen schwach rosa.

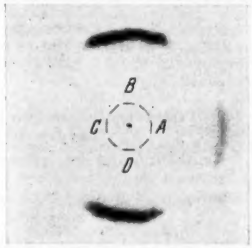


Fig. 1. Aminosäuremischungen mit und ohne Oxyprolin, besprüht mit Chloramin-T / Aldehyd-Reagenz. Die geringe Gelbfärbung einer sehr hohen Prolinmenge (rechts, höherer R_f-Wert) ist rechts von der rotblauen Oxyprolinzone zu erkennen. *A* 80 γ L-Prolin mit 1 γ L-Oxyprolin verunreinigt. *B* 40 γ Gelatine-Hydrolysat mit 4,7 γ L-Oxyprolin. *C* 40 γ Albumin-Hydrolysat (Rind) + 2 γ DL-Tryptophan. *D* 40 γ Albumin-Hydrolysat + 5 γ L-Oxyprolin. — (Aceton/1% wäßr. NH_3, 75:25)

Als Lösungsmittel für die chromatographische Trennung an Rundfiltern von 20 cm Durchmesser mit Papierdocht 4 × 30 mm bewährte sich besonders das System Aceton/0,1%iges wäßriges Ammoniak (75:25); auf der Reproduktion (Fig. 2) sind die Aminosäuren in geringerer Konzentration allerdings nicht sichtbar, sofern sie mit Ninhydrin sichtbar gemacht wurden. Der R_f-Wert für Oxyprolin ist 48, für Prolin 55.

Reagenzien: m/50 Chloramin-T-lösung: 560 mg p-Toluolsulfonchloramidnatrium · 3 H_2O werden in 50 ml Wasser gelöst und mit 50 ml Methanol verdünnt. — *Ehrlichsche Aldehydlösung:* 5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd werden in 70 ml n-Propanol gelöst und mit 5 ml 6n wäßriger Schwefelsäure versetzt. Die Lösungen sind in der Kälte einige Wochen beständig.

Ausführung: Die Chloraminlösung wird auf die trockenen Papierchromatogramme gesprüht, bis diese eben durchgefeuchtet sind. Man läßt 10 min an der Luft trocknen, besprüht mit der Aldehydlösung, läßt wiederum 10 min trocknen und erwärmt dann für 3 bis 5 min auf etwa 65° im Trockenschrank,

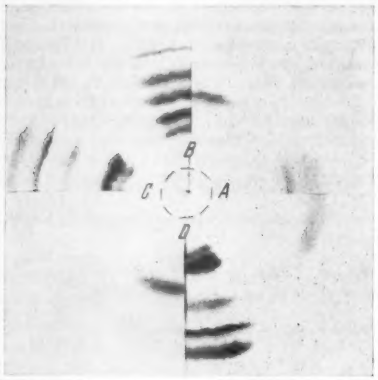


Fig. 2. Ähnliches Chromatogramm wie Fig. 1, jedoch der linke obere und rechte untere Sektor mit Ninhydrin, die anderen mit Chloramin-T/Aldehyd-Reagenz besprüht. *A*, *B*, *C*, *D* wie bei Fig. 1 Auch hier S & S 2043 b mgl; Aceton/1% wäßr. NH_3 (75:25)

notfalls auch über der Sparflamme. Oxyprolin gibt sofort eine blaurote Farbe.

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Bergbau-Berufsgenossenschaft, Bochum, und der Montan-Union, Luxemberg.

Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft (Silikose-Labor), Göttingen

HERMANN STEGEMANN und HELEN FRANCES GRIFFIN

Eingegangen am 12. März 1958

[1]) JEPSON, J.B., u. I. SMITH: Nature [London] **172**, 1100 (1953). PASIEKA, A.E., u. J.F. MORGAN: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **92**, 96 (1956). — [2]) KOLOR, M.G., u. H.R. ROBERTS: Arch. Biochem. a. Biophys. **70**, 620 (1957). — [3]) STEGEMANN, H.: Z. physiol. Chem. **310**, 1 (1958).

Papierchromatographische Untersuchung von Thyroxin und anderen Jodthyroninen

Variabilität in der Latenz der Wirkung von Thyroxinpräparaten ließ bereits vor etwa 10 Jahren den Verdacht aufkommen, daß diese Beobachtung in der Anwesenheit von mehr als einer Jodverbindung eine Erklärung finden könnte. Der Nachweis mehrerer biologisch wirksamer Jodthyronine, verbunden mit der Feststellung, daß Trijodthyronin, Trijodthyroessigsäure sowie Thyroxinpräparate den Umsatz und die Körpertemperatur der hypophysektomierten Ratte und weniger regelmäßig auch den O_2-Verbrauch thyreoidektomierter Tiere ohne nennenswerte Latenz steigern[2]),[3]), verlieh dieser Annahme eine erhöhte Wahrscheinlichkeit und ließ eine eingehendere Untersuchung dieser Frage wünschenswert erscheinen.

Je 1 mg der untersuchten Substanzen wurden entweder in 2 ml Butanol oder in 2 Tropfen 0,1 n NaOH gelöst. Im letzteren Falle wurde sofort mit bidest. Wasser auf 2 ml

Tabelle 1. *R_f-Werte der einzelnen Komponenten*

Thyroxin (Hoffmann-La Roche) B 508 264	0,12; 0,20; 0,32; 0,44; 0,53; 0,66
d,l-Thyroxin BDH, in Butanol gelöst	0,21; 0,48; 0,54
l-Trijodthyronin Glaxo, in NaOH gelöst	0,12; 0,25; 0,45; 0,59; 0,75
l-Tetrajodthyroessigsäure Glaxo, in Butanol gelöst	0,25; 0,43; 0,57
l-Trijodthyroessigsäure Glaxo, in NaOH gelöst	0,17; 0,40; 0,52; 0,71

verdünnt. Thyroxin (Hoffmann-La Roche) wurde Original-Ampullen entnommen und mit bidest. Wasser entsprechend verdünnt. Papierchromatographie: aufsteigend; aufgetragene Menge 5 bis 15 µg; Papier: Mackery-Nagel No. 214; Butanol: Dioxan : 2 n Ammoniak 4:1:5; Laufzeit 24 Std. bei Zimmertemperatur. Jodnachweis am Papier: Cerisulfat-Arsenigsäurereaktion nach BOWDEN, MACLAGAN und WILKINSON[1]); photographische Registrierung auf Dokufilm Forte (gelbunempfindlich) etwa 10 min später (mit bloßem Auge kaum wahrnehmbare Flecken treten auf diesem Film deutlich hervor). Aus den so gewonnenen Chromatogrammen ist klar ersichtlich, daß alle untersuchten Präparate mehrere jodenthaltende Komponenten aufweisen (Tabelle 1).

Eluate der einzelnen Komponenten ergeben bei Wiederholung der Chromatographie einen einzigen Fleck mit demselben R_f. Diese Beobachtungen zeigen, daß biologische Wirkungen, selbst bei Anwendung erstklassiger Präparate, nicht ohne weiteres einer einzigen Substanz zugeschrieben werden können.

Für das Trijodthyronin und die Essigsäurederivate sind wir Glaxo Laboratories zu Dank verpflichtet.

Pathophysiologisches Institut der Universität, Pécs

SZ. DONHOFFER, I. JÁRAI, GY. MESTYÁN, GY. SZEGVÁRI und I. VÁRNAI

Eingegangen am 20. März 1958

[1]) BOWDEN, C.A., N.F. MACLAGAN u. J.H. WILKINSON: Biochemic. J. **59**, 93 (1955). — [2]) DONHOFFER, SZ.: Acta physiol. [Budapest] **10**, 131 (1956). — [3]) DONHOFFER, SZ., I. VÁRNAI u. E. SZIEBERTH-HORVÁTH: Nature [London] **181**, 345 (1958). — Acta physiol. [Budapest] (im Druck). — Pflügers Arch. (im Druck). [4]) THIBAULT, O.: Arch. Sci. Physiol. **10**, 423 (1956).

Mikrobielle Hydroxylierung von Progesteron in 7α-Stellung

Bei der Inkubation sowohl von Progesteron (I) als auch von 14α-Hydroxyprogesteron (II) mit Curvularia-Arten entsteht ein Dihydroxyprogesteron (III) mit Fp. = 252 bis 255°. $[\alpha]_D = +175°$ $CHCl_3$. Analyse von III: $C_{21}H_{30}O_4$. C: ber. 72,80, gef. 72,60%; H: ber. 8,73%, gef. 8,86%.

Die beiden Hydroxylgruppen in III werden durch Chromsäure in Eisessig nicht verändert. Im Papierchromatogramm (System Savard) läuft die Substanz langsamer als die monohydroxylierten Progesteronverbindungen, aber wesentlich schneller als die bis jetzt bekannten Dihydroxyprogesteronverbindungen.

Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß III trotz der Beständigkeit gegen CrO_3 sehr leicht ein gut kristallisierendes Acetat IV vom Fp. = 222 bis 225°, $[\alpha]_D = +63 \pm 3°$, ($CHCl_3$) bildet. Analyse von IV: $C_{23}H_{32}O_5$; ber. C 71,11%, H 8,30%; gef. C 71,19%, H 8,38%.

Das Ultrarotspektrum der Verbindung (III) in $CHCl_3$ zeigt keine Besonderheiten. Die Valenzschwingung der 20-Keto- bzw. 3-Keto-Gruppe liegen mit 1706 cm^{-1} bzw. 1685 cm^{-1} innerhalb des Erwartungsbereiches. Im Spektrum der Verbindung IV treten Banden auf bei 1756 cm^{-1} (Estercarbonyl), 1706 cm^{-1} (20-Keto), 1683 cm^{-1} (3-Keto α, β ungesättigt) und 1216 cm^{-1} (C—O-Valenzschwingung der Estergruppe). Das Vorhandensein einer diskreten 20-Keto-Bande bei III und die Lage der 20-Keto- und der C—O-Bande bei IV schließen eine Hydroxyl- bzw. Acetoxy-Gruppe an C 17 aus[1]).

Die C—O-Bande der Acetoxygruppe in IV ist gegenüber dem normalen Erwartungsbereich um 15 cm^{-1} bis 20 cm^{-1} nach niedrigeren Frequenzen verschoben, während die Carbonylbande der Acetoxygruppe eine Verschiebung um 15 cm^{-1} bis 20 cm^{-1} nach höheren Frequenzen zeigt. Diese Verschiebungen weisen auf eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen der C—O-Gruppe des Acetatrestes und einer Hydroxylgruppe hin, so wie sie bei dem 3α-Acetoxy-5α-hydroxycholestan von HENBEST und LOVELL[2]) festgestellt wurde.

In Auswertung dieser experimentellen Tatsachen wird gefolgert, daß III ein 1.3 biaxiales cis-Diol darstellt, in dem eine Hydroxylgruppe in 14α-Stellung steht, die zweite Hydroxylgruppe muß in 7α-Stellung eingeführt sein, weil die 17α-Stellung auf Grund der Diskussion der IR-Spektren ausgeschlossen ist.

Für die Verbindung III kommt demzufolge die Struktur eines Δ^4-7α, 14α-Dihydroxypregnendions (3.20) in Frage.

Jena, Wissenschaftliche Laboratorien des VEB Jenapharm

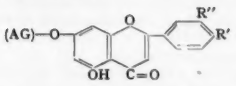
A. SCHUBERT, K. HELLER, R. SIEBERT, K. ZETSCHE und G. LANGBEIN

Eingegangen am 25. März 1958

[1]) JONES, R.H., P. HUMPHRIES, F. HERLING u. K. DOBRINER: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2820 (1952). — [2]) HENBEST, H.B., u. B.J. LOVELL: Chem. a. Ind. **1956** I, 278.

On the presence of Apiin in Indian Celery Seeds (Apium graveolens)

The presence of apiin (I) in celery was earlier reported by several authors[1]). But a couple of years back the complete absence of apiin in Indian celery *(Karaffs)* seeds (Apium graveolens)[2]) and the presence of two new anthoxanthin glycosides, graveobioside-A [Luteolin-7-apiosyl glucoside (II)] and graveobioside-B [Chrysoeriol-7-apiosyl glucoside (III)] was reported.



I R' = OH; R'' = H
II R' = OH; R'' = OH
III R' = OH; R'' = OCH_3
(AG) = Apiosyl-glucosyl

In a recent publication[3]) on the anthoxanthin glycosides of Apium petroselinum, apiin was assumed to be the only component but on chromatographic examination it was revealed that there are present at least three components[4]), only one of them being apiin. This suggested to the authors to reexamine one of the products of Indian celery *(Karaffs)* namely graviobioside-B which melted over a range of two degrees (214—16°) in a sulphuric acid bath. When examined on a KOFLER's block under the microscope (which has since become available) the behaviour of the product on melting was not uniform. In fact it had a long range of about ten degrees. It was therefore re-investigated by paper chromatography.

Paper chromatography of graveobioside-B using Whatman filter paper No. 1 and No. 3 and the same technique as described earlier[4]) led to the conclusion that the graveobioside-B is a mixture of two components which have been identified as apiin (I) by an alongside chromatography with an authentic sample obtained from Apium petroselinum. The identity of the second component was confirmed as chrysoeriol-7-apiosyl glucoside (III) by the identification of its hydrolytic products by using alongside chromatography with authentic samples of chrysoeriol-apiose and glucose.

Further work on the quantitative side is in progress.

Department of Chemistry Muslim University, Aligarh, India

M. O. FAROOQ, I. P. VARSHNEY and W. RAHMAN

Eingegangen am 21. März 1958

[1]) BRACONNOT: Ann. Chim. Phys. **111**, 9, 250 (1843). — SCHMIDT: Pharmazeut. Chem. **2**, 2107 (1923). — WEHMER: Pflanzenstoffe **2**, 876. — SANNIE and SAUVAIN: Les couleurs des fleurs et des fruits Anthocyannes et Flavones. Mém. Mus. Nat. Hist. Natur., Paris **1952**, 189. — [2]) FAROOQ, GUPTA, KIAMUDDIN, RAHMAN and SESHADRI: J. Sci. Ind. Res. India B **12**, 400 (1953). — [3]) GUPTA and SESHADRI: Proc. Indian Acad. Sci. A **35**, 242 (1952). — [4]) FAROOQ, VARSHNEY and RAHMAN: Naturwiss. **44**, 444 (1957).

Enzymatische Phosphorylierung von Myo-Inosit durch ein Enzym aus Hefe

Es wird allgemein angenommen, daß niedere Phosphorylierungsprodukte des Myo-Inosits als Zwischenprodukte bei der Biosynthese der Phosphoinositide (Phospholipoide, welche Inosit enthalten) fungieren[1]). Diese Vorstellung wird auch dadurch unterstützt, daß vor kurzem der Nachweis von freiem Inositmonophosphat in der Leber verschiedener Tiere, im Rinderherz und im Rinderhirn gelungen ist[2]). HÜBSCHER und HAWTHORNE berichten in einem kurzen Absatz ihrer Arbeit[2]), ohne dabei experimentelle Details anzugeben, daß sie Beweise für die Existenz eines Enzyms in Extrakten aus Rattenleber besitzen, welches die Bildung von Inositmonophosphat aus Adenosintriphosphat (ATP) und Inosit katalysiert. Dies ist unseres Wissens der einzige in der Literatur auffindbare Hinweis auf die enzymatische Synthese von Inositmonophosphat, wenn wir davon absehen, daß diese Substanz natürlich auch beim hydrolytischen Abbau des Phytins durch den in Pflanzen weit verbreiteten Enzymtypus der Phytasen entstehen muß[3]).

Wir beobachteten nun vor kurzem, daß ein zwar einigermaßen konzentriertes, aber von Verunreinigungen nicht freies Präparat einer sog. Hexokinase aus Hefe („Hexokinase crude, type II from yeast"), das uns die Sigma Chemical Corporation, St. Louis, Missouri, in freundlicher Weise zur Verfügung stellte, imstande ist, die Reaktion

$$\text{ATP} + \text{Myo-Inosit} \rightarrow \text{ADP} + \text{Inositmonophosphat}$$

zu katalysieren. Der Nachweis dieser Wirkung wurde auf zwei Wegen erbracht:

1. *Azidimetrische Methode.* Pro Mol Phosphat, das von ATP auf Inosit übertragen wird, muß ein Äquivalent Protonen in Freiheit gesetzt werden. Die Säurebildung läßt sich durch direkte Titration mit Natronlauge verfolgen[4]),[5]). Wir folgten in der Ausführung der von MCDONALD[6]) angegebenen Vorschrift.

2. *Direkter Nachweis der Bildung von Inositmonophosphat.* Dieser konnte dadurch erbracht werden, daß man das entstandene Inositmonophosphat vom freien Inosit mit Hilfe eines basischen Ionenaustauschers trennte, das Inositphosphat nach der Elution zu Inosit verseifte und diesen papierchromatographisch nachwies. 2,1 mg Inosit, 32,5 mg ATP und 0,2 mg $MgCl_2$ wurden in 0,2 molarem Tris-HCl-Puffer von p_H 7,5 gelöst und 1 Std lang mit der Enzymlösung inkubiert (Gesamtvolumen 3 ml). Die Reaktion wurde durch Zugabe von 2 ml 10%iger Trichloressigsäure gestoppt und die Nucleotide durch Adsorption an aktiviertem Norit A entfernt[7]). Die Reaktionsmischung wurde mit Dowex 1 × 10 (200 bis 400 mesh) behandelt, der Austauscher mit Wasser inosit-frei gewaschen, das Inositphosphat mit Ameisensäure eluiert und schließlich durch 20stündige Hydrolyse in 5,8 n HCl bei 110° unter Druck in Inosit überführt[2]). Der Inosit konnte dann papierchromatographisch [System: Ameisensäure-Aceton-Wasser; aufsteigend, nach HUTCHISON u. Mitarb.[8])] nachgewiesen werden; die Inositflecken wurden mit alkalischer Silbernitratlösung sichtbar gemacht[9]).

Arbeiten zur weiteren Charakterisierung der Enzymaktivität und insbesondere zur Entscheidung der Frage, ob es sich hier um eine Nebenaktivität der Hexokinase oder um einen eigenen Enzymtypus, eine Inositkinase (rationeller Name: ATP-Inosit-Phosphoryltransferase), handelt, sind zur Zeit im Gange.

Wien, I. Chemisches Institut der Universität

O. HOFFMANN-OSTENHOF, C. JUNGWIRTH und I. B. DAWID

Eingegangen am 29. März 1958

[1]) KENNEDY, E. P., u. S. B. WEISS: J. Biol. Chem. **222**, 193 (1956). — [2]) HÜBSCHER, G., u. J. N. HAWTHORNE: Biochemic. J. **67**, 523 (1957). — [3]) Vgl. z. B. FLEURY, P., u. J. COURTOIS: Helv. chim. Acta **29**, 1297 (1946). — [4]) COLOWICK, S. P., u. H. M. KALCKAR: J. Biol. Chem. **137**, 789 (1941); **148**, 117 (1943). — [5]) KUNITZ M., u. M. R. MCDONALD: J. Gen. Physiol. **29**, 393 (1946). — [6]) MCDONALD, M. R.: In: Methods in Enzymology, Bd. I, S. 269. New York: Academic Press 1955. — [7]) CRANE, R. K., u. F. LIPMANN: J. Biol. Chem. **201**, 235 (1953). — [8]) HUTCHISON, W. C., G. W. CROSBIE, C. B. MENDES, W. M. MCINDOE, M. CHILDS u. J. N. DAVIDSON: Biochim. et Biophys. Acta **21**, 44 (1956). — [9]) TREVELYAN, W. E., D. P. PROCTER u. J. S. HARRISON: Nature [London] **166**, 444 (1950).

Über die Anthocyanverteilung in bunten Laubblättern

In früheren Untersuchungen haben wir ausführlich den Zusammenhang dargestellt, der zwischen der Ausbildung von Silberflecken auf der Oberseite von Blättern und dem Fehlen von Anthocyan (Cyanidinglycoside) auf der Blattunterseite besteht[1]),[2]). Aber nicht nur bei Begonien, sondern auch bei *Melastomataceen*, *Gesneriaceen* und *Piperaceen* konnten wir neuerdings eine derartige Beziehung konstatieren. Sie tritt sowohl unabhängig von der spezifischen anatomischen Struktur, die die Silberfleckenzeichnung hervorruft, als auch unabhängig von der Art des Anthocyans auf; denn bei den untersuchten *Melastomataceen* finden sich als Aglucon des Anthocyans vor allem Malvidin und Delphinidin an Stelle des Cyanidins, das bei Begonien ausschließlich vorkommt. Im Unterschied zu Begonienarten ist bei einigen Vertretern der oben genannten Familien zwar der Gehalt an Anthocyan unter den Silberflecken herabgesetzt, gleichzeitig sind aber Flavonole in wesentlich erhöhter Menge vorhanden, was wir auf papierchromatographischem Wege genau nachweisen konnten. Es liegt hier eine klare alternative Ausbildung der beiden Flavanderivate, dem Anthocyan einerseits und dem Flavonol andererseits, vor, worauf an anderer Stelle noch ausführlich eingegangen werden soll.

Wir erklärten die enge Beziehung zwischen Silberflecken und Anthocyanverteilung durch eine Schattenwirkung der Silberflecken[1]), indem aneinanderschließende Interzellularen, unter der Epidermis[3]) oder in einer Schicht von Palisadenhomologen, das Licht reflektieren[4]), so daß die Menge des durchgelassenen Lichtes in den unteren Blattschichten (Mesophyll und Epidermis) wesentlich vermindert ist. Die Verminderung der Lichtintensität hat aber im allgemeinen eine geringere Anthocyansynthese zur Folge.

Die in der letzten Zeit durchgeführten anatomisch-entwicklungsgeschichtlichen Untersuchungen an mehreren *Bertolonia*- und *Sonerila*-Arten *(Melastomataceen)* konnten zeigen, daß in frühen Entwicklungsstadien, vor der Anlage der Silberflecken, das Anthocyan gleichmäßig oder nahezu gleichmäßig über die Lamina verteilt ist. Die zu den Silberflecken führende Interzellularbildung findet danach, und zwar immer vor dem ersten Auftreten von Differenzen im Anthocyangehalt statt, was mit unserer vorhin genannten Hypothese vollkommen übereinstimmt. Allerdings stellen diese Ergebnisse noch keinen Beweis für die Schattenwirkung dar, da Unterschiede im Anthocyangehalt auch in noch völlig gefalteten Blättern vorkommen, in denen die Interzellularen der Oberseite auf keinen Fall einen Schatten werfen können.

Auf experimentellem Wege konnte dagegen ein Beweis erbracht werden. Die Versuche sind mit *Begonia lubbersii*[1]) durchgeführt worden. Zunächst wurde versucht, die Blätter nur von unten zu beleuchten, was aber mißlang, weil sie sich immer mit der Blattoberseite dem Licht zudrehen. Hinderte man sie an dieser Drehung, so starben die Blätter innerhalb

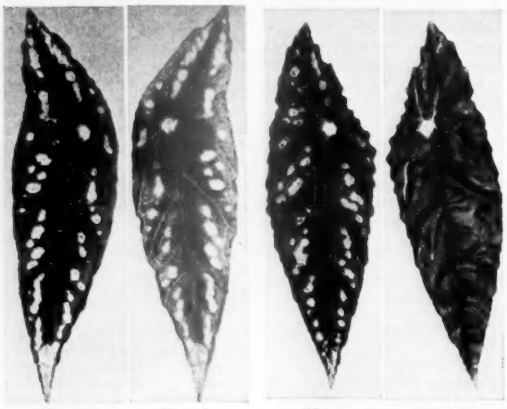


Fig. 1a Fig. 1b Fig. 2a Fig. 2b

Fig. 1a u. b. a Oberseite eines nur von oben belichteten Blattes von Begonia lubbersii mit Silberflecken; b Unterseite desselben Blattes, die Bereiche unter den Silberflecken (hell) enthalten kein Anthocyan

Fig. 2a u. b. a Oberseite eines allseitig belichteten Blattes mit Silberflecken; b Unterseite desselben Blattes, gleichmäßig rot gefärbt

weniger Tage ab. Die Pflanzen wurden darum in einem Lichtkasten allseitig gleichmäßig beleuchtet. Bereits bei der Entfaltung zeigten die jungen Blätter solcher Pflanzen zunächst einen etwas schwächeren Anthocyangehalt unter den Silberflecken als im übrigen Bereich, wie dies auch unter normalen Bedingungen der Fall ist. Bei Kontrollpflanzen, die im gleichen Lichtkasten aufwuchsen, bei denen das Licht aber von der Seite und unten abgeschirmt war, verstärkte sich diese Differenz immer mehr, bis die zu den Silberflecken korrespondierenden Areale der Blattunterseite völlig grün erschienen (Fig. 1a, b). Die allseitig beleuchteten Pflanzen hingegen zeigten unter den Silberbereichen eine kontinuierliche Zunahme des Anthocyangehalts, so daß schließlich die Unterseite gleichmäßig rot gefärbt war (Fig. 2a, b). Eine Veränderung des Flavonolgehalts (Rutin) in diesen Blattabschnitten trat dabei nicht auf. Während also bei ausschließlicher Beleuchtung von oben das Anthocyan unter den Silberflecken abgebaut wird und diesem Abbau infolge zu geringer Lichtintensität keine Neusynthese gegenübersteht, findet eine Anthocyanneubildung in ausreichender Menge statt, sofern die entsprechenden Zellen direktes Licht erhalten. Diese Beeinflussung des Anthocyangehalts ist aber nur während der Entwicklung der Blätter möglich, denn ältere Blätter, die zur Zeit der Überführung in den Lichtkasten schon voll entfaltet waren, zeigen keine Veränderung ihrer Zeichnung mehr.

Das Fehlen des Farbstoffes unter den Silberflecken bei erwachsenen Blättern ist danach in erster Linie auf die relativ geringe Lichtintensität, die in den unteren Schichten dieser Blattbereiche herrscht, zurückzuführen. Darauf weist bereits die früher mitgeteilte Tatsache hin, daß die Unterschiede im Winter bei schwacher Beleuchtung deutlicher ausgeprägt sind als bei stärkerer Beleuchtung im Sommer. Es gibt zwar einige Formen und Familien *(Marantaceen, Commelinaceen)*, bei denen nie eine Beeinflussung der Anthocyanverteilung durch Silberzeichnung auftritt. Das spricht aber nicht gegen unsere Annahme, denn eine Reihe von Pflanzen bzw. Pflanzenorganen vermag auch im abgeschwächten Licht oder sogar im Dunkeln Anthocyan zu synthetisieren (z.B. die Rhizome mancher *Araceen*), wozu die meisten anderen Pflanzen nicht in der Lage sind.

Die genannten Ergebnisse können als eindeutig angesehen werden, reichen aber nicht für eine völlige Erklärung der Erscheinung aus. Es besteht nämlich im Verlauf der Anfangsentwicklung der Silberflecken offenbar ein zusätzlicher Zusammenhang zwischen Interzellularenbildung und der Anthocyansynthese in den Zellen der entsprechenden Bereiche, der vielleicht mit der hier herrschenden Stoffwechselveränderung zusammenhängt.

Die Untersuchungen wurden durch eine Sachbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Botanisches Institut der Universität, Freiburg i. Br.

MARTIN BOPP und GERHARD TAUCHMANN

Eingegangen am 26. Februar 1958

[1]) BOPP, M.: Planta **48**, 631 (1957). — Ber. dtsch. bot. Ges. **69**, (18) (1956). — [2]) STAHL, E.: Ann. Jard. bot. Buitenzorg **13**, 137 (1896). — [3]) WIEBALK, G.: Z. Bot. **45**, 175 (1957). — BERGDOLT, B.: Z. Bot. **43**, 309 (1955). — [4]) BARTH, H.: Planta **49**, 103 (1957) (vgl. S. 121).

Notiz zur Wirkung eines Cortisonderivates

Δ^1-3, 11, 20-Triketo-17, 21-dioxy-pregnen-21-acetat (I) ist als ein Cortison-(II)-Derivat aufzufassen, was durch die Möglichkeit der Benennung als 1-Dehydro-4,5β-dihydro-cortison-21-acetat verdeutlicht werden kann. (I) wurde von KENDALL und MATTOX[1]) beschrieben, ohne daß über die biologische Aktivität Befunde bekannt wurden. Die Wirsamkeit von (I) und (II) — beide als Acetate — zur Thymusinvolution an adrenalektomierten Mäusen verhält sich wie 2:1 ($ED\ 50_I = 0{,}89$ mg; $ED\ 50_{II} = 0{,}45$ mg). Ebenfalls wie 2:1 ist die Aktivität von (I) und (II) hinsichtlich der Glykogenspeicherung in der Leber bei adrenalektomierten Ratten. Die gleiche Verhältniszahl ist über die Schutzwirkung gegen die Vergiftung mit Hühnereiweiß (intraperitoneale Injektion an Ratten) zu errechnen. (I) ist im Überlebenstest an adrenalektomierten Ratten (0,2 mg/täglich) voll wirksam. — Die ausführlichen Befunde werden wir (gemeinsam mit J. GEBHARD, K. HELLER und G. KLOTZ) in den *Acta Endocrinologica* veröffentlichen. G. LANGBEIN verdanken wir die Herstellung der Substanz.

Laboratorien des VEB Jenapharm, Jena i. Thüringen

F. HOHENSEE

Eingegangen am 27. März 1958

[1]) KENDALL, E.C., u. V.R. MATTOX: J. Biol. Chem. **188**, 287 (1951).

Der Einfluß von Thyroxin und 2,4-Dinitrophenol auf die N_2O-Narkoseschwelle schilddrüsenloser Ratten

Thyroxin erhöht die Narkoseschwelle bei Meerschweinchen um 62%[1]). Eine entsprechende Senkung der Schwelle durch Methylthiourazil gelang nicht. Um eine sichere Auskunft auf die Frage zu erhalten, ob bei Thyroxinmangel die Narkoseschwelle nicht doch konsequent absinkt, wurde bei Ratten vor und nach operativer Entfernung der Schilddrüse die N_2O-Narkoseschwelle manometrisch bestimmt [Methode s.[2])].

Der in der Überdruckkammer gemessene N_2O-Partialdruck, bei dem Stell- und Haltereflexe des Versuchstieres so weit ausgefallen waren, daß es sich aus Seiten- oder Rückenlage bei dreimaliger Prüfung nicht innerhalb von 20 sec wieder aufzurichten versuchte, wurde als Maß für die Narkoseschwelle angesehen. Als Versuchstiere dienten 44 weiße, männliche Ratten im Gewicht von 180 bis 260 g, und insgesamt wurden 137 Einzelbestimmungen der N_2O-Narkoseschwelle durchgeführt. Stoffwechselmessungen mit dem Grundumsatzgerät der Firma Hartmann und Braun A.G., Frankfurt a. M., liefen den Narkoseversuchen parallel. Die N_2O-Narkoseschwelle und der Stoffwechsel unter Einwirkung von 2,4-Dinitrophenol (DNP) wurden 25 min nach der Injektion gemessen.

Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Zwischen der 4. und 5. Woche nach Entnahme der Schilddrüse liegt in allen Fällen die Narkoseschwelle eindeutig unter dem Ausgangswert. Der O_2-Verbrauch ist von 330 ml O_2/kg/h auf 198 ml O_2/kg/h, d.h. um 40% abgefallen. Die Narkoseschwelle läßt sich mit Thyroxin (0,5 mg/kg s.c. täglich 8 Tage lang)

Tabelle 1. *N_2O-Narkoseschwelle bei thyreoidektomierten Ratten* (in kg/cm²). *M* Mittelwert, *s* Streuung, *n* Zahl der Versuche

	M	*s*	*n*
Kontrollen	1,4	0,06	28
THE: 4 Wochen nach Thyreoidektomie . .	1,2	0,1	25
DNP: 4 Wochen nach Thyreoidektomie*) .	1,1	0,08	5
THYR: 6 Wochen nach Thyreoidektomie**)	1.4	0,04	7

*) 25 min nach s.c.-Injektion von 20 mg/kg 2,4-Dinitrophenol.
**) 8 Tage nach Behandlung mit Thyroxin 0,5 mg/kg s.c. täglich.

wieder zur Norm anheben, nicht aber durch DNP (20mg/kg s.c.). Der O_2-Verbrauch wird dabei durch Thyroxin auf 356 ml O_2/kg/h erhöht und durch DNP auf 452 ml O_2/kg/h gesteigert. Obwohl auch unter DNP der O_2-Verbrauch zunimmt — eher sogar noch mehr als unter Thyroxin —, zeigt die Narkoseschwelle keine Tendenz, sich der Norm wieder zu nähern, sie sinkt im Gegenteil noch etwas ab.

Es besteht also keine unmittelbare Beziehung zwischen Höhe des Grundstoffwechsels und Narkoseschwelle, wie das bisher vermutet wurde[3]). Außerdem handelt es sich auch bei dieser Thyroxinwirkung auf die N_2O-Narkoseschwelle um einen Effekt, bei dem das Thyroxin wie bei einer Reihe seiner anderen Hormonwirkungen nicht durch DNP zu ersetzen ist, so z.B. bei der Behandlung des Myxoedems, bei der Kaulquappenmetamorphose und in seiner Wirkung auf die Herzschlagfrequenz[4–8]). Wenn man den von WOODBURY (1954)[9]) erhobenen Befund einer Senkung der Elektrokrampfschwelle durch Thyroxin und das gegenteilige Verhalten nach Thyreoidektomie in Betracht zieht, dann ergibt sich, daß sich N_2O-Narkoseschwelle und Krampfschwelle der theoretischen Erwartung entsprechend reziprok verhalten.

Pharmakologisches Institut der Medizinischen Akademie, Düsseldorf (Direktor: Prof. F. HAHN)

W. RUMMEL und H. J. WELLENSIEK

Eingegangen am 24. März 1958

[1]) RUMMEL, W., H. JACOBI, F. J. KREUTZER u. E. VON DER BRELIE: Arch. exp. Path. u. Pharmakol. **231**, 141 (1957). — [2]) CARLSSON, A., u. G. THEANDER: Acta pharmacol. [Køpenh.] **2**, 227 (1946). — [3]) GUEDEL, A.E.: Inhalation Anaesthesia. New York: Macmillan 1951. — [4]) DODDS, E.C., u. J.D. ROBERTSON: Lancet **1933**, 1197. — [5]) DUNLOP, D.M.: Brit. Med. J. **1934**, 524. — [6]) CUTTING, C.C., u. M.L. TAINTER: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **31**, 97 (1933). — [7]) MÈHES, J., u. B. BERDE: Z. Vitamin-, Hormon- u. Fermentforsch. **1**, 408 (1947). — [8]) LEBLOND, C.P., u. H.E. HOFF: Amer. J. Physiol. **141**, 32 (1944). — [9]) WOODBURY, D.M.: Rec. Progr. Hormone Res. **10**, 65 (1954).

Volumen der Nebennierenrindenzellkerne und 17-OH-Corticoidausscheidung bei Diphtherietoxin-vergifteten Meerschweinchen nach langfristiger Cortisonvorbehandlung

In Versuchen an Meerschweinchen wurde geprüft, wieviel Zeit nach Depression der Nebennierenrinde infolge langfristiger Cortisonbehandlung vergeht, bis Struktur und Funktion des Rindenorgans wieder ein normales Verhalten nach Diphtherietoxinvergiftung zeigen.

Methodik: 31 Meerschweinchen im Gewicht um 300 g erhielten während 28 Tagen täglich 5 mg Cortison i.m. In verschiedenen Zeitabständen nach Absetzen der Cortisonzufuhr wurden die Tiere gruppenweise mit 5 d.l.m. Diphtherietoxin behandelt.

Als Kriterien zur Beurteilung der wiedereinsetzenden ACTH-Stimulierung des Rindengewebes dienten 1. der Eintritt der hämorrhagischen Nekrose des Rindengewebes[7]), 2. das Verhalten der Zellkernvolumina in der Zona fasciculata[1]), [8]) und 3. die Ausscheidung der 17-OH-Corticoide im Harn, die mit einer modifizierten Porter-Silber-Reaktion[6]), [5]) laufend verfolgt wurde.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, wurde erst vom 8. Tage an nach Absetzen der Cortisonbehandlung das Auftreten der für Diphtherietoxin kennzeichnenden hämorrhagischen Nekrose des Rinden-Gewebes beobachtet. Das Zellkernvolumen sank infolge der Cortisonbehandlung auf Werte ab, die hypophysenlosen Tieren entsprechen, ein Befund, den bereits HOEDE[3]) erhob. Erst 11 Tage nach der letzten Cortisongabe vermochte Diphtherietoxin den für Normaltiere charakteristischen Anstieg des Kernvolumens, ein Zeichen des Wiederingangkommens der Ausschüttung von ACTH, auszulösen. Der Anstieg war vom 14. Tag an *überschießend.* Übereinstimmend mit diesen Befunden verhielt sich die 17-OH-Corticoidausscheidung. Diese war am 1. Tag nach der letzten Cortisongabe hoch, fiel dann aber rasch ab und blieb, trotz Diphtherietoxin, niedrig. Erst vom 11. Cortison-freien Tage an trat auf Diphtherietoxingabe ein deutlicher Anstieg der 17-OH-Corticoidausscheidung auf.

Tabelle 1. *Nekrose der Nebennierenrinde, Zellkernvolumina der Zona fasciculata und 17-OH-Corticoidausscheidung im Harn bei Meerschweinchen nach 5 d.l.m. Diphtherietoxin zu verschiedener Zeit nach 28tägiger Cortisonvorbehandlung. Daneben Vergleichswerte hypophysenloser, normaler sowie normaler mit Diphtherietoxin behandelter Meerschweinchen*

	Tage nach Absetzen der Cortisonbehandlung						Vergleichswerte *)		
	1	5	8	11	14	15	I	II	III
Nekrose . . .	0	0	+	++	+++	+++			+++
Kernvolumen in μ³/100 Kerne	11672	12250	12660	16075	20130	21400	11250	13500	18400
17-OH-Corticoide in γ/24 Std	384	160	75	320	285	336	100	281	336

*) I Hypophysektomiert; II Normaltiere; III Normaltiere+Ditoxin.

Bei einer zweiten Gruppe gleichartig Cortison-behandelter Tiere wurde kein Diphtherietoxin gegeben. Bei diesen Tieren stieg das Zellkernvolumen am 13. Tag nach Cortison deutlich *über die Norm hinaus* an. Die 17-OH-Corticoidausscheidung sank von sehr hohen Werten am ersten Tag nach der letzten Cortisoninjektion rasch auf subnormale Werte ab. Vom 13. Tag an setzte jedoch eine die Norm beträchtlich *übersteigende* Ausscheidung ein.

Der überhöhte Anstieg des Kernvolumens kann als Zeichen einer verstärkten ACTH-Stimulierung des Rindenorgans nach der vorausgehenden, durch Cortison bedingten Hemmung des ACTH-Ausstoßes bewertet werden. Ein gleichartiges Verhalten der Zellkernvolumina wies KRACHT[4]) kürzlich an der Rattennebenniere nach Vorbehandlung mit Cortison nach. Nach FLEISCHMANN[2]) erfahren auch die Leydig-Zellkerne des Meerschweinchenhodens nach vorausgehender Atrophie durch Androgen- oder Oestrogengaben später einen Volumenzuwachs, der über das Normalvolumen hinausführt. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß dem „Rebound-Phänomen" der Nebennierenrindenzellen auch eine Zunahme der 17-OH-Corticoidausscheidung parallel geht. Eine entsprechende Funktionssteigerung der Nebennierenrinde ist damit wahrscheinlich gemacht.

Mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Anatomisches Institut der Justus Liebig-Universität, Gießen (Direktor: Prof. Dr. E. TONUTTI)

M. HERRMANN und G. WINKLER

Eingegangen am 3. April 1958

[1]) BOGUTH, W., H. LANGENDORFF u. E. TONUTTI: Med. Welt **1951**, 408. — [2]) FLEISCHMANN, A.: Z. mikr.-anat. Forsch. **1958** (im Druck). — [3]) HOEDE, K.: Endokrinologie **33**, 279 (1956). — [4]) KRACHT, J.: Naturwiss. **45**, 61 (1958). — [5]) LIDDLE, G.W., J.E. RICHARD u. R.E. PETERSON: Endocrinology **57**, 594 (1955). — [6]) PORTER, C.C., u. R.H. SILBER: J. of Biol. Chem. **185**, 201 (1950). — [7]) TONUTTI, E.: a) Klin. Wschr. **1949**, 569. — b) Verh. dtsch. Ges. Path. **36**, 123 (1953). — [8]) TONUTTI, E., F. BAHNER u. H.E. MUSCHKE: Endokrinologie **31**, 266 (1954).

Pteridines in the Scales of Fishes

In connection with an investigation on the amino acid content of Indonesian fresh water fishes we thought it worth while to look for the presence of pteridines in the scales of these fishes. Because we only had a small amount of scale at our disposition the tests were carried out by descending paper chromatography.

Methods. The samples are treated in the following way. After killing the fish by decapitation, first the blood and the intestine are removed, and next the scales. The scales are washed with water on a filter with suction to remove adhering blood, and put in absolute alcohol for forty-eight hours to be dried. After filtration the scales are ground finely with sand and freed from fat by extraction with acetone. Next the dry mixture is extracted twice with 5 ml of n NH_4OH for twenty-four hours, each an equal volume of alcohol added to the solution, and centrifuged after 4 hours to remove insoluble material. The clear supernatant liquids are used for descending

Table 1

Fish	xanthopterin	ichthyopterin	isoxanthopterin
1. Cyprinus carpio	+	+	+
2. Tilapia Mossambica . . .	+	+	–
3. Puntius javanicus	–	+	+
4. Osteochilus kasselti . . .	–	+	–
5. Trichochaster trichopterus	+	–	+
6. Trichochaster pertoralis .	+	–	+
7. Monopterus albus	–	–	–*)
8. Helostoma temmincki . .	–	+	–
9. Osphronemus goramy . .	+	–	+
10. Chanos chanos	+	+	–

*) Green fluorescent spot.
Indonesian names: 1. Ikan mas; 2. Mudjair; 3. Tawes; 4. Nilam; 5. Sepatdjawa; 6. Sepat siam; 7. Belut; 8. Tambakan; 9. Gorami; 10. Bandeng.

paper chromatography. The chromatograms are developed with 3% NH_4Cl solution, and butanol-5 n acetic acid, 2:1, and the spots viewed under ultra violet light (254 mμ).

For identification of the spots, R_F values were measured, and compared with the spots of a sample of pure xanthopterin and ichthyopterin we had at our disposal.

The results are found in the table 1.

Laboratory for Organic Chemistry, University of Indonesia, Bogor

A. Dupont

Eingegangen am 29. März 1958

Zur Frage der Identität von menschlichen Spermaplasmaproteinen und Serumeiweißen

Es wurde mehrfach nachgewiesen, daß sich die Eiweiße des Spermaplasmas (SP) ebenso wie die Serumproteine elektrophoretisch in mehrere Fraktionen auftrennen lassen. Die makroelektrophoretischen Untersuchungen von Gray und Huggins[2]), Ross, Moore und Miller[6]) sowie die papierelektrophoretischen (PE) Untersuchungen von Obé und Hermann[4]), Schneider, Nowakowski und Voigt[7]) und Keutel und Gabsch[3]) erbrachten weder über die Zahl der Fraktionen noch über die Bezeichnung der einzelnen Gipfel und ihre Zuordnung übereinstimmende Ergebnisse. Ross[5]) hatte gezeigt, daß sich durch Injektion von Human-SP beim Kaninchen Antikörper gegen Serumalbumin erzeugen lassen, jedoch konnte er die SP-Albumine in den Elektrophoresekurven nicht eindeutig einordnen.

Zur Klärung der in der Literatur viel diskutierten Frage der Identität von Serum- und SP-Eiweißkörpern erschien uns die Immunelektrophorese[1]), welche die Kombination von Elektrophorese und der streng spezifischen Präzipitinreaktion in einem Arbeitsgang ermöglicht, geeignet.

Methodik: Nach den vorbereitenden Arbeiten zur Gewinnung spermienfreien SP's (Dauer 90 min) wurde im Agar-Gel in Veronal-Salzsäurepuffer ($p_H = 8{,}2$; $T/2 = 0{,}05$) während 3 Std bei etwa 60 mA und 120 V aufgetrennt. Färbung mit Amidoschwarz oder Azokarmin in wäßriger Lösung. Aus seitlich gezogenen Gräben ließ man nach Auftrennung der Fraktionen Antihumanserum vom Pferd (Institut Pasteur, Paris) mehrere Tage bis zu 3 Wochen eindiffundieren. Das Mengenverhältnis von Antigen-Antikörpern wurde weitgehend variiert.

Ergebnisse: a) Agarelektrophorese. In frischem SP sind im allgemeinen 8, nach 32- bis 48stündigem Stehenlassen des SP bei 4° C bis zu 10 Fraktionen darstellbar, die viel deutlicher als bei der PE abgegrenzt sind. Eine Fraktion wandert konstant gleich schnell wie Serumalbumin. Anodenwärts davor liegt eine Vorfraktion (ϱ). Im Gammabereich liegen meist 3 Fraktionen, die sich nach Stehenlassen des SP anscheinend verändern, da sie sich weiter auftrennen und teilweise, auch unter Berücksichtigung der Elektroendosmose, weiter als die Gammaglobuline kathodisch wandern.

b) Immunoelektrophorese. Nur die mit gleicher Geschwindigkeit wie die Serumalbumine wandernde Fraktion wird konstant im Kreuzversuch mit Antihumanserum deutlich ausgefällt. Sie ist also auch immunologisch mit Serumalbumin identisch und wäre demnach mit *A* zu bezeichnen. Präzipitationsringe im Bereich der mit Serum-Alpha- und Betaglobulinen gleich schnell wandernden SP-Eiweiße waren teils inkonstant, teils unscharf. Diese Fraktionen sind offenbar nicht einheitlich, Teilfraktionen könnten mit Serumglobulinen identisch sein. P 5, P 6, P 7 (vgl. Fig. 1) liegen — gut angefärbt — im Gammabereich. Die bei der Ultrafiltration ins Filtrat gehenden Proteosen liegen nach Elektrophorese ebenfalls in diesem Bereich (vgl. P 1 von Ross et al.). Der weit überwiegende Anteil von P 5, P 6, P 7 dürfte also aus Proteosen bestehen,

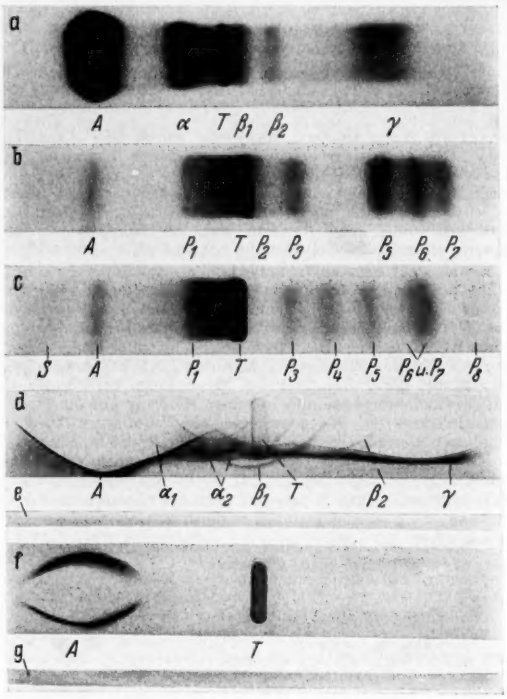


Fig. 1. Elektrophorese. *a* Normalserum. Mit Amidoschwarz gefärbt. *b* 0,03 cm³ SP, 90 min nach Gewinnung getrennt. *c* 0,02 cm³ SP, 30 Std nach Gewinnung getrennt. Immunoelektrophorese: *d* 0,03 cm³ Normalserum. Präzipitate mit Azokarmin gefärbt. Aus dem Graben *e* ist Pferdeantihumanserum (1:2 verdünnt) eindiffundiert. Die Präzipitationslinien sind gut zu erkennen. *f* 0,05 cm³ SP. ungefärbt. Von *e* nach *f* diffundierte Pferdeantihumanserum 1:2 verdünnt, von *g* nach *f* 1:5 verdünnt. Eine Albuminlinie ist wegen Antikörperüberschuß verwaschen, die andere Linie angedeutet gedoppelt. Im γ-Bereich ganz geringe, verwaschene Präzipitationen. Methodik im Text. *T* Auftragestelle

die mit den Serumgammaglobulinen nicht identisch sind, da bei der Immunoelektrophorese nur selten eine schwache, verwaschene Präzipitation im Gammabereich auftritt.

Urologische Universitätsklinik (Direktor: Prof. Dr. C. E. Alken) *und Institut für Hygiene und Mikrobiologie der Universität des Saarlandes (komm. Leiter: Priv.-Doz. Dr.* G. W. Fischer), *Homburg/Saar*

G. Hermann, W. Licht, H. J. Keutel und E. Krug

Eingegangen am 22. Februar 1958

[1]) Grabar, P., u. C. A. Williams: Biochem. Biophys. Acta **17**, 67 (1955). — [2]) Gray, S., u. C. Huggins: Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med. **50**, 351 (1942). — [3]) Keutel, H. J., u. H. Ch. Gabsch: Im Druck. — [4]) Obé, G., u. G. Hermann: Z. Urol. **47**, 393 (1954). — [5]) Ross, V.: J. Immunology **52**, 87 (1946). — [6]) Ross, V., D. H. Moore u. E. G. Miller: J. of Biol. Chem. **144**, 667 (1942). — [7]) Schneider, W., H. Nowakowski u. K. D. Voigt: Klin. Wschr. **1954**, 863.

Untersuchungen über die Heterogenität und Organspezifität von Enzymen, speziell der Milchsäuredehydrogenase, innerhalb der Wirbeltierreihe

Th. Wieland und G. Pfleiderer[1]),[2]) haben erstmalig bei Säugetieren gezeigt, daß die Milchsäuredehydrogenase eines Organs innerhalb verschiedener Ordnungen verschieden ist sowie daß die Organe eines Tieres verschiedene Milchsäuredehydrogenasen besitzen. Es sollte daraufhin eine systematische Untersuchung dieses Ferments innerhalb der Wirbeltiere durchgeführt werden.

Ein besonders gutes Kriterium für die Unterschiedlichkeit dieses Enzyms bietet dessen elektrophoretisches Verhalten. Daher wurden zunächst die Aufspaltung in die einzelnen Enzymkomponenten und deren Wanderungsgeschwindigkeit mittels Papierelektrophorese untersucht. Die MDH wurde aus den Organen Herz, Leber, Niere und Extremitätenmuskel gewonnen. Die sofort nach Tötung des Tieres entnommenen Organe wurden mit 4 ml Aqua dest./g Organ versetzt und nach Potter-Elvejem homogenisiert. Der nach dem Abzentrifugieren der unslöslichen Zellbestandteile gewonnene Rohextrakt wurde in der „Wielandschen Kammer" auf das Verhalten im elektrischen Feld geprüft. Folgende Tiere gelangten zur Untersuchung: Fische (Plötze) — Amphibien (Xenopus laevis, Rana temporaria, Bufo vulgaris) — Reptilien (Testudo hermanni, Natrix tessellata) — Vögel (Haushühner sowie acht Tage alte Küken, Columba domestica) — Säugetiere (Fledermaus, aus der Ordnung der Nager: Kaninchen, weiße Hausmaus, Hamster, Ratte, Siebenschläfer, aus der Ordnung der Primaten: Rhesusaffe).

Die Organe (Herz, Leber, Niere, Muskel) einer Tierart wurden nebeneinander aufgetragen. Nach einer Laufzeit von 5 Std, bei 10 V/cm und Anwendung eines 0,033 molaren Veronalpuffers p_H 8,6 wurde das Papier mit einer Lösung von DPNH und Pyruvat in m/15 Phosphatpuffer p_H 7,2 besprüht. Die helle Fluoreszenz im UV-Licht verschwindet an denjenigen Stellen, an denen die Enzymbanden gelegen sind.

Vergleicht man das Verhalten der MDH von einem einzigen Organ im elektrischen Feld bezüglich der Differenzierung in mehrere Enzymkomponenten bei allen oben aufgezählten Tierarten, so kommt man zu folgendem Ergebnis: Die sog. niederentwickelten Tiere (Fische, Amphibien, Reptilien) zeigen eine geringere Anzahl von Banden in allen Organen. Haben wir es bei den untersuchten Amphibien und Reptilien mit einer Höchstzahl von zwei Banden zu tun (Fig. 1), so fanden wir bei den Säugetieren eine Aufspaltung des Enzyms in teilweise 5 Komponenten. Eine Ausnahme bildet aber die Ordnung der Vögel. Bei Küken, Hühnern und Tauben wurde jeweils nur eine Bande in jedem Organ gefunden (Fig. 2). Bei der Betrachtung der MDH verschiedener Organe ein und desselben Tieres zeigt sich, daß diese sich auch hinsichtlich der Wanderungsgeschwindigkeit unterscheiden. Wie die Fig. 3 zeigt, haben wir bei der MDH aus Organen des Hamsters folgende Differenzierung: Leber- und Muskel-MDH treten in einer Komponente auf, die Herz-MDH hat zwei Komponenten, von denen die eine bedeutend weiter anodisch wanderte, die Nieren-MDH schließlich spaltete in fünf verschiedene Komponenten auf. Die einzelnen Banden differieren nun noch bezüglich Intensität und Breite.

Außer der bereits oben erwähnten Einheitlichkeit des Enzyms im Vogelorganismus beobachteten wir auch eine übereinstimmende Wanderungsgeschwindigkeit in den einzelnen Organen und Geweben. Dies legte den Gedanken nahe, daß es sich um fast gleichartige Eiweißkörper handle, die vom Vogelorganismus zu diesem Zwecke zur Verfügung gestellt würden. Aus diesem Grunde wurde der Skelettmuskelextrakt des Huhns noch genauer untersucht. Eine noch deutlichere Sichtbarmachung der Auftrennung gelingt mit der von Th. Wieland und G. Pfleiderer[3]) entwickelten Hochspannungselektrophorese. Nach 5 Std Laufzeit wurde der Abdruck des Stärkepherogramms durch Besprühen mit den entsprechenden Reagenzien auf andere Fermente geprüft, mit folgendem Ergebnis:

Milchsäuredehydrogenase . . .	1 Bande anodisch
Äpfelsäuredehydrogenase . . .	2 Banden, 1 davon weit anodisch
Pyruvatkinase	1 Bande kaum anodisch
Glycerophosphatdehydrogenase	2 Banden anodisch
Aldolase	1 Bande am Start liegend

Die Vermutung, daß auch andere glykolytische Fermente, ähnlich wie die MDH, eine Heterogenität aufwiesen, konnte durch entsprechende Versuche bisher nicht bestätigt werden. Weitere Untersuchungen zur Feststellung genauerer Daten, wie Hemmwirkung, p_H-Optimum usw., sind im Gange.

In neuester Zeit erschienen zahlreiche ähnliche Arbeiten auf dem Gebiet der Proteinchemie, die sich mit der Heterogenität von Hämoglobin, Myoglobin und Serum befassen. Erscheint es auch verfrüht, so doch nicht unmöglich, aus den auf diesem Wege gewonnenen Erkenntnissen Rückschlüsse auf allgemeine systematische Zusammenhänge zu ziehen.

Wir danken Dr. Pfleiderer für freundliche Unterstützung.

Zoologisches Institut der Universität, Frankfurt a. Main
I. Haupt und H. Giersberg

Eingegangen am 5. März 1958

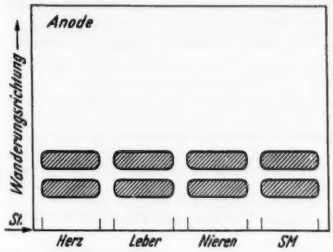


Fig. 1. Papierelektrophorese von Milchsäuredehydrogenasen aus Herz, Leber, Niere und Skelettmuskel von Rana t. 0,033 m Veronalpuffer, p_H 8,6; 220 V; Laufzeit 5 Std

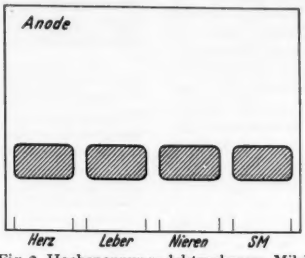


Fig. 2. Hochspannungselektrophorese. Milchsäuredehydrogenasen aus Herz, Leber, Niere und Skelettmuskel der Taube. 0,033 m Veronalpuffer, p_H 8,6; 25 V/cm; Laufzeit 5 Std

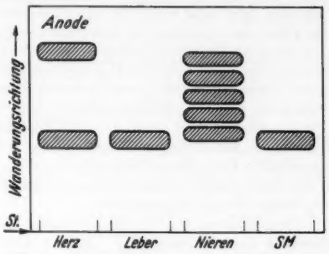


Fig. 3. Papierelektrophorese. Milchsäuredehydrogenasen aus Herz, Leber, Niere und Skelettmuskel des Hamsters. 0,033 m Veronalpuffer, p_H 8,6; 220 V; Laufzeit 5 Std

[1]) Wieland, Th., u. G. Pfleiderer: Biochem. Z. **329**, 112 (1957). — [2]) Pfleiderer, G., u. D. Jeckel: Biochem. Z. **329**, 370 (1957). — [3]) Wieland, Th., u. G. Pfleiderer: Angew. Chem. **67**, 257 (1955); **69**, 199 (1957).

Die Strukturspezifität der Resorbierbarkeit und Intrinsic factor-Bindung von Vitamin B_{12}

Die Resorption, Retention und Exkretion der mit ^{60}Co markierten Vitamin B_{12}-Analoge: 3,5,6-Trimethylbenzimidazol-cyanocobamid (= $B_{12}Nm$) [I], 5,6-Dichlorbenzimidazol-cyanocobamid [II]), Benzimidazol-cyanocobamid [III], 5-Hydroxybenzimidazol-cyanocobamid (= Faktor III) [IV] und 5-Methoxybenzimidazol-cyanocobamid (= Faktor III m) [V] wurden am Menschen mit dem Radio-B_{12}-Urin- und Faeces-Exkretionstest untersucht. Die Ergebnisse wurden mit den früheren, mit Hilfe einer indirekten Verdünnungsmethode am Menschen gewonnenen Resultate[1]) verglichen.

Von entscheidender Wichtigkeit für die volle Resorbierbarkeit eines Vitamin B_{12}-Analogs ist die Intaktheit der koordinativen Bindung zwischen der N_3-Position der Benzimidazolgruppe und dem zentralen Kobaltatom in der Vitamin B_{12}-Molekel, da das B_{12}-Analog [I], welches nach Unterbrechung der koordinativen N_3-Co-Bindung und anschließender Methylierung am N_3 erhalten wird, nur in geringem Ausmaß (23% verglichen mit B_{12} = 5,6-Dimethylbenzimidazol-cyanocobamid [VI]) resorbiert wird. Der Ersatz der beiden Methylgruppen in der 5,6-Position der Benzimidazolgruppe durch zwei Chloratome (B_{12}-Analog [II]) hat keinen signifikanten Effekt auf die Resorption, Retention und Exkretion[2]),[3]). Eine verschiedene „in vivo"-Retention der B_{12}-Analoga scheint insbesondere beim B_{12}-Analog [III] eine Rolle zu spielen, da dieses Analog zwar gut resorbiert, aber nur in geringem Ausmaße unter unseren experimentellen Bedingungen ausgeschwemmt wurde[2]).

Die freie phenolische Hydroxylgruppe an der 5-Position der Benzimidazolgruppe (B_{12}-Analog [IV]) setzt die Resorbierbarkeit beträchtlich herab[3]) (auf 25% der des B_{12} [VI][2])),

während die Methylierung der phenolischen Hydroxylgruppe, die zum Methyläther von [IV] (B_{12}-Analog [V]) führt, die Resorbierbarkeit um den Faktor 3 verglichen mit [IV] verbessert (auf 74% des des B_{12} [VI]).

Bei Patienten mit perniziöser Anämie wird eine Intrinsic factor-Zugabe für die intestinale Resorption der resorbierbaren B_{12}-Analoge benötigt. Intrinsic factor-Konzentrate vermögen jedoch nicht, die Resorbierbarkeit der schlecht resorbierbaren B_{12}-Analoga über den für die einzelnen B_{12}-Analoga typischen Resorptionsbereich hinaus zu steigern[2]).

Die Bindung der untersuchten B_{12}-Analoga an ein rohes und ein gereinigtes Schweine-Intrinsic factor-Präparat wurde mit drei verschiedenen Methoden (radiopapierchromatographisch[1]), mikrobiologisch und dialytisch) bestimmt. Da sich dabei zwischen den getesteten B_{12}-Analoga [I, II, III, IV, V und VI] weder qualitative noch quantitative Unterschiede ergaben (gut und schlecht resorbierbare B_{12}-Analoga werden im gleichen Ausmaße an Intrinsic factor gebunden), kann die Bindung an Intrinsic factor kein Kriterium für die Resorbierbarkeit der untersuchten B_{12}-Analoga sein. Damit besteht eine gute Übereinstimmung mit anderen Studien, die ergaben, daß zwischen der B_{12}-Bindungskapazität von Intrinsic factor-Präparationen und ihrer biologischen Aktivität keine charakteristische Beziehung existiert. Einer ausgeprägten Strukturspezifität der Resorbierbarkeit der Vitamin B_{12}-Molekel steht somit eine Struktur-Unspezifität der Vitamin B_{12}-Intrinsic factor-Bindung gegenüber.

Den Herren Dr. Ch. Rosenblum (Forschungslaboratorien Merck & Co., Rahway/N. J., USA.), Professor K. Bernhauer und Dr. W. Friedrich (Forschungslaboratorium Aschaffenburger Zellstoffwerke AG., Stockstadt a. M.) verdanke ich die freundliche Überlassung bzw. chemische Umwandlung einiger biosynthetisch markierter Vitamin B_{12}-Analoge.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die gewährte Sachbeihilfe.

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität, Hamburg

H. C. Heinrich

Eingegangen am 29. März 1958

[1]) Heinrich, H. C., u. R. G. v. Heimburg: Z. Isotopenforsch. 1, 46 (1956); bzw. in „Vitamin B_{12} und Intrinsic factor (1. Europäisches Symposion, Hamburg, 1956)", 213. Stuttgart: Ferdinand Enke 1957. — [2]) Kühnau, J., u. H. C. Heinrich: 2. Internat. Europ. Kongr. für Klin. Chem., 105, Stockholm, 19.—23. VIII. 1957. — [3]) Rosenblum, Ch., u. Mitarb.: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 95, 30 (1957).

P-regenerierende Wirkung von O_2-freien Krebs- und Hefekochsäften unter anabiotischen Reaktionsbedingungen

Anabiotische Gärungszellen, die unabgeschwächt wie im Normalzustand gären ($Q_{CO_2}^{N}$ etwa 200 bis 300), sind nicht dazu imstande, sich fortzupflanzen und den Phosphatwechsel zwischen Nährmedium und Zytoplasma (als obligat O_2-gebundenen Prozeß) aufrechtzuerhalten, auch dann nicht, wenn sie durch P-Mangelzüchtung ausgehungert und infolgedessen so phosphatbedürftig geworden sind, daß sie sich bei Umstellung auf normale aerobe Ernährungsverhältnisse mit Phosphor übersättigen (phosphatische Überkompensation). Ebenso gewinnen sie in Kontakt mit Sauerstoff ihr natives Proliferationsvermögen zurück.

In Anabioseversuchen[1]) konnten wir jedoch zeigen, daß es in bisher unbekannter Weise auch möglich ist, die anoxybiotisch verursachte Zytostase durch Applikation von O_2-freien Kochextrakten aus Krebs- und Hefezellen aufzuheben und auf diese Art die Zellvermehrung *anoxybiotisch* zu reaktivieren, was sonst nur durch ausreichende Versorgung mit Sauerstoff gelingt. Die Krebs- und Hefekochsäfte üben hiernach im Energieleitsystem gewissermaßen eine O_2-substituierende Wirkung aus. An den anoxygenen Synthesereaktionen sind, wie auf oxydoreduktiver Versuchsgrundlage von uns festgestellt[2]), elektronen-übertragende Cofaktoren (Elektronenakzeptoren) beteiligt.

Es war nun — im Hinblick auf den durch Zellkochsäfte erzielten anoxygenerativen Effekt — von allgemein physiologischem Interesse, Kenntnis darüber zu erhalten, ob es auf gleiche Weise, d. h. durch Einwirkung von O_2-freien Krebs- und Hefedekokten erreichbar ist, den anabiotisch sistierten Phosphatwechsel zwischen Nährmedium und Zytoplasma *anoxybiotisch* zu reaktivieren. Die versuchsgemäße P-Analysierung, nach Applizierung der differenten Zellkochsäfte bzw. nach Belüftung, erfolgte einmal chemisch auf kolorimetrischem Wege (O. Arrhenius) und weiterhin histochemisch unter Anwendung des von uns ausgearbeiteten M-T-Verfahrens[3]). Aus den in Tabelle 1 angeführten Daten zeichnet sich die einheitliche Linie unserer Ergebnisse ab, die auch bei allen sonst noch von uns durchgeführten P-Regenerierungsversuchen festzustellen war.

Aus den vorliegenden Versuchsergebnissen geht hervor, daß die anabiotische Blockierung des Phosphatwechsels zwischen Nährmedium und Zytoplasma unter der Einwirkung von O_2-freien Dekokten aus Krebsgeweben und Hefezellen aufgehoben wird. Der auf diese Weise im Anabiosestadium ausgelöste P-regenerierende Effekt (P-Penetration) ist von

Tabelle 1. *Anoxygene P-Reaktivierung durch Krebs- und Hefekochsäfte*
Die Einsaat der Testzellen erfolgt in die Substrate I bis V

Substrat	I	II	III	IV	V
mg P/g Hefe-Trs	4,9	44,3	27,2	26,5	28,9
M-T-Reaktion .	k.F.	st.F.	mst.F.	mst.F.	mst.F.

M-T-Reaktion (histochemischer Test): k.F. = keine Färbung, st.F. = starke Färbung, mst.F. = mittelstarke Färbung.

P-Gehalt je g Trs der Ausgangshefe 20,3 mg, der phosphatarmen Anabiosezellen 4,5 mg. I = O_2-freie 10%ige Malzwürze, II = 10%ige Malzwürze (11 Std lang nach Einsaat der Testzellen belüftet, dann 8 Tage anaerob weiterkultiviert), III = O_2-freier Hefekochsaft + O_2-freie 20%ige Malzwürze (1:1), IV = O_2-freies Dekokt aus Jensen-Sarkom (Ratte) + O_2-freie 20%ige Malzwürze (1:1), V = O_2-freies Dekokt aus Magen-Ca (Mensch) + O_2-freie 20%ige Malzwürze (1:1). Analysenproben aus I und III bis V wurden nach 8tägiger anaerober Kultivierung entnommen.

überkompensierender Intensität. Offenbar tritt hier das gleiche anoxygene Energieprinzip in Funktion, das sich auch anoxygenerativ als wirksam zu erkennen gegeben hat[4]). Nicht anders ist die Hemmbarkeit aller anoxydischen Synthesereaktionen durch 2,4-DNP zu interpretieren[5]), aus der sich folgern läßt, daß irgendwie Phosphorylierungsvorgänge, zumindest sekundär, in den energieliefernden Reaktionsmechanismus eingreifen.

Ausführliche Veröffentlichungen zum obigen Thema bringen wir im Zentralblatt für Bakteriologie, II. Abt., und in Pflügers Archiv.

Zellphysiologische Abteilungen (*Leiter: Prof. Dr.* F. Windisch) *des Instituts für Medizin und Biologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* (*Präsident: Prof. Dr.* Friedrich), *Berlin-Buch, und der Universitäts-Hautklinik der Charité, Berlin* (*Direktor: Prof. Dr.* Linser)

F. Windisch, W. Nordheim und W. Heumann

Eingegangen am 31. März 1958

[1]) Windisch, F., W. Nordheim u. W. Heumann: Hoppe Seylers Z. physiol. Chem. 306, 195 (1957). — Windisch, F., W. Heumann u. W. Nordheim: Z. Naturforsch. 12b, 348 (1957). — [2]) Windisch, F., H. Haehn, W. Nordheim u. W. Heumann: Naturwiss. 45, 190 (1958). — [3]) Windisch, F., u. D. Stierand sowie H. Haehn (Gemeinschaftsarbeit): Protoplasma 42, 345 (1953). — [4]) Windisch, F., W. Nordheim u. W. Heumann: Z. Krebsforsch. (im Druck). — [5]) Windisch, F., W. Nordheim, W. Heumann u. B. Kroll: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 308, 246 (1957).

Hemmung der cancerolytischen Wirkung von Lungen-Homogenaten durch Blut

In einer früheren Mitteilung hatten Druckrey, Schmähl und Rajewsky[1]) berichtet, daß Krebszellen durch Filtrate von Homogenaten bestimmter normaler Organe bei Ratten inaktiviert werden. Zellen verschiedener Ascites-Tumoren wurden dabei für 2 Std bei 37° C unter Schütteln mit dem Homogenat des betreffenden Organs inkubiert und danach auf junge Ratten intraperitoneal verimpft. Als Test diente das Nichtangehen des Tumors bzw. die Verlängerung der Absterbezeit der Versuchstiere gegenüber den Kontrollen. Am wirksamsten erwiesen sich bei diesen Untersuchungen Homogenate aus Lungen, die noch in einer Verdünnung von 1:20 die Virulenz von Zellen des Walker-Ascites-Carcinosarkoms und des Yoshida-Sarkoms aufzuheben vermochten. Blut erwies sich dagegen nicht nur als völlig unwirksam, sondern schien sogar die Entwicklung von Tumoren aus den nach Inkubation mit Blut verimpften Krebszellen zu fördern.

In weiteren Versuchen haben wir daher geprüft, ob die Zugabe von Blut zu den Ansätzen die Krebszellen-inaktivierende Wirkung der Lungen-Homogenate beeinflußt. Als Test diente dabei nicht nur die Verimpfbarkeit der inkubierten Krebszellen, sondern auch die cytologische Untersuchung,

nachdem sich gezeigt hatte, daß die Tumorzellen durch die wirksamen Homogenate während der Inkubation *cytolysiert* werden[2]). Die Versuche ergaben übereinstimmend in beiden Tests, daß die Tumorzellen bei Anwesenheit von Blut auch durch hoch wirksame Homogenate *nicht* geschädigt werden. Bei der Verimpfung erwiesen sie sich als virulent und zeigten im cytologischen Bild nach der Inkubation ein völlig normales Aussehen. Ratten- und Menschenblut hatten die gleiche Schutzwirkung für die Krebszellen. Im Blut müssen also Stoffe enthalten sein, die die cytolytische Wirkung z.B. der Lungen-Homogenate zu inaktivieren vermögen.

Die weitere Analyse dieser Wirkung zeigte, daß das wirksame Prinzip im Serum und nicht in den Blutkörperchen zu suchen ist. Deswegen haben wir in anderen Versuchsreihen geprüft, ob zellfreie Ascites-Flüssigkeit des Yoshida- oder Walker-Ascites-Tumors eine ähnliche Schutzwirkung hat wie Blut oder Serum. Das war nicht der Fall. Die Krebszellen wurden auch in Gegenwart von Ascites-Flüssigkeit durch Lungen-Homogenat zerstört und gingen demgemäß auch bei der Überimpfung nicht mehr an.

In einer letzten Versuchsgruppe wurde die zur Hemmung der cancerolytischen Wirkung von Lungen-Homogenaten benötigte mittlere Konzentration von Serum ermittelt. Sie liegt um 15%, bezogen auf den Gesamtansatz (z.B. 0,9 ml Lungen-Homogenat + 0,27 ml Serum + 0,63 ml Ringer-Lösung + 0,2 ml Tumorzellen).

Mit der weiteren Untersuchung der hier mitgeteilten Befunde sind wir beschäftigt.

Die Arbeit wurde durch die „Deutsche Forschungsgemeinschaft" ermöglicht.

Laboratorium der Chirurgischen Universitätsklinik, Freiburg i. Br.

D. Schmähl, P. Bannasch und Th. Flaschenträger

Eingegangen am 1. April 1958

[1]) Druckrey, H., D. Schmähl u. M. Rajewsky: Naturwiss. 45, 16 (1958). — [2]) Steinhoff, D., P. Bannasch u. Th. Flaschenträger: Naturwiss. 45, H. 12 (1958).

Hormonal bedingte lokale Muskelatrophie

In unserem Institut wurde bereits früher beobachtet, daß die Behandlung mit Cortisol-Azetat (COL) in den mit Vasoligatur sensibilisierten Skelettmuskeln einen selektiv erhöhten Katabolismus hervorrufen kann[1]). Im folgenden soll nun eine Reihe von Versuchen kurz bekanntgegeben werden, die zeigen, daß eine experimentell erzeugte latente Insuffizienz in der arteriellen Blutversorgung, die an sich keine feststellbare Störung verursacht, das Muskelgewebe für die Abbauwirkung von exogenen und auch endogenen Kortikoiden konditioniert und so zur Atrophie führt. In diesem Zusammenhang wurde die Entstehung einer Muskelatrophie unter Einwirkung von COL und von verschiedenen Stressoren untersucht.

120 weibliche Albino-Ratten (Sprague-Dawley-Stamm) mit einem Anfangskörpergewicht von 101 bis 120 g, wurden in 12 Gruppen von je 10 Tieren mit einem mittleren Körpergewicht von 110 g eingeteilt. Bei allen Ratten der Gruppen III bis XII wurde die linke Arteria communis iliaca in der Nähe der Aortenbifurkation durch Inzision unterbunden. Die Operation verursacht an und für sich keine feststellbare Störung, da die mangelnde Blutversorgung durch die Kollateralgefäße sehr rasch kompensiert wird[2]). Die Wirkung verschiedener Stressoren wurde in den Gruppen V bis XII untersucht. a) *Immobilisation:* Bei den Gruppen V und VI wurden die Ratten zeitweise bewegungsunfähig gemacht, d.h., sie wurden jeden zweiten Tag für die Dauer von 7 Std mit Klebepflaster an ein Brett befestigt, was eine neuromuskuläre Anstrengung hervorruft. b) *Muskuläre Anstrengung:* Die Ratten der Gruppen VII und VIII liefen in einer Trommel mit 30 cm Durchmesser und einer Geschwindigkeit von 18 Umdrehungen pro Minute. Der Stressor war in diesem Falle eine intensive muskuläre Anstrengung, da die Ratten bereits am ersten Tage 60 min liefen und die Laufzeit täglich bis zum zwölften Versuchstage um weitere 30 min erhöht wurde. Von diesem Tage an liefen die Ratten täglich 360 min. c) *Muskeltraining:* Die Ratten der Gruppe XII dagegen liefen am ersten Tag nur 10 min; diese Trainingszeit wurde bis zum zwölften Versuchstage nur um 10 min täglich erhöht. Nach dem 12. Tage wurde diese Zeit nur mehr jeden 2. Tag um weitere 10 min erhöht. d) *Zeitweises Fasten:* Die Tiere der Gruppe XI erhielten täglich 6 bis 8 g „Purina Fox Chow", wodurch eine Gewichtsabnahme eines Kontrolltieres mit 100 g um etwa 1 g täglich erfolgte. e) *Dihydrotachysterin (DHT):* Den Ratten der Gruppe IX und X wurde DHT in Form von Mikrokristallen gegeben. Es wurde täglich 200 µg „Calcamin" (Wander) in 0,5 cm³ Wasser subkutan verabreicht. Die Gruppen IV, VI, VIII, X, XI und XII wurden außerdem mit *COL* behandelt. „Hydrocortison acetate" (Schering) wurde in Form von Mikrokristallen injiziert; die Tagesdosis von 1 mg wurde in 0,2 cm³ Wasser subkutan gegeben. Die Behandlung aller Gruppen begann einen Tag nach der Operation. Am 21. Tage wurden alle Tiere getötet, der Triceps surae herausgenommen und nach Fixieren mit Susa-Lösung gewogen. Der Muskel wurde anschließend in Paraffin eingebettet und mit Hämatoxylin-Phloxin gefärbt.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, wo die Mittelwerte für die einzelnen Gruppen mit dem jeweiligen Standardfehler angegeben wurden. Dies gilt für das Körpergewicht bei Versuchsende ebenso wie für

Tabelle 1. *Hormonal bedingte lokale Muskelatrophie*

Gruppe	Behandlung			Körpergewicht bei Versuchsende in g	Triceps surae (mg)		
	Vas*)	„Stressor"	COL		intakt	bei Vas.*)	%**)
I	Kontroll-	Vers.beginn		110 ± 1,1	694 ± 3,8	(694 ± 3,7)†)	100
II	tiere	Vers.ende		168 ± 2,9	1070 ± 4,9	(1075 ± 5,9)	100,4
III	Vas.		—	163 ± 2,5	1061 ± 10,0	1043 ± 10,4	98,3
IV	Vas.		COL	108 ± 3,8	644 ± 10,1	621 ± 9,3	93,5
V	Vas.	Immo-	—	118 ± 1,9	823 ± 13,5	612 ± 10,4	74,3
VI	Vas.	bilisation	COL	95 ± 2,4	523 ± 10,7	346 ± 8,3	66,1
VII	Vas.	Muskuläre	—	125 ± 4,6	814 ± 15,1	814 ± 15,1	70,3
VIII	Vas.	Anstrengung	COL	94 ± 5,9	488 ± 18,3	311 ± 10,0	63,7
IX	Vas.	Dihydro-	—	85 ± 3,2	484 ± 10,8	365 ± 10,5	75,4
X	Vas.	tachysterin	COL	74 ± 2,1	344 ± 10,0	209 ± 12,0	60,7
XI	Vas.	Teilweises Fasten	COL	86 ± 1,7	474 ± 11,6	281 ± 12,7	59,2
XII	Vas.	Muskel-training	COL	113 ± 5,3	694 ± 12,8	544 ± 11,5	78,3

*) Vas. = Vasoligatur. — **) Das Gewicht des intakten Muskels wird mit 100 als Basis angenommen. — †) Bei den unbehandelten Kontrollen (Gruppe I und II) war die *Arteria communis iliaca* des linken Hinterbeines nicht angebunden. Die Werte werden hier nur zum Vergleich mit jenen anderen Gruppen angegeben, bei welchen die Arterie der entsprechenden Gliedmaßen angebunden wurde.

das Gewicht des Triceps surae der linken Hinterbeine mit bzw. der rechten Beine ohne Vasoligatur. Außerdem wird das prozentuale Verhältnis des Triceps surae-Gewichtes bei Vasoligatur relativ zum entsprechenden Gewicht dieses Muskels ohne Vasoligatur angegeben.

Zusammenfassend können wir feststellen, daß die Widerstandsfähigkeit des Muskelgewebes gegen die Abbauwirkung der Blutkortikoide bzw. COL von der arteriellen Blutversorgung abhängig ist. Während eine gewisse Verminderung der Blutversorgung noch keine merkbare Muskelatrophie verursacht, kann eine Erhöhung des Blut-Kortikoidspiegels durch Stressoren allein oder auch zusammen mit Injektionen von COL in einem so durch Vasoligatur konditionierten Muskel bedeutende Atrophie erzeugen. Aus früheren Untersuchungen geht hervor[1]), daß eine deutliche Muskelatrophie auch schon durch eine erhöhte Tagesdosis von COL (2,5 mg im Gegensatz zu 1 mg) verursacht wird, wenn der Muskel durch Vasoligatur sensibilisiert wurde. Unsere jetzigen Experimente zeigen nun, daß die Entwicklung der Muskelatrophie in einem Bezirk latenter Zirkulationsstörung vom Blut-Kortikoidspiegel abhängig ist. Dabei wirkt die Beschränkung der arteriellen Blutversorgung als „konditionierender Faktor", d.h., die Zirkulationsstörung sensibilisiert das Muskelgewebe selektiv für den Katabolismus durch exogene oder endogene Kortikoide. Hier scheint der tatsächliche Cortisol-Gehalt des Blutes im Zusammenhang mit der latenten Kreislaufstörung als pathogener Faktor eine entscheidende Rolle zu spielen. Diese Annahme wird durch den geringen Grad der Atrophie, die wir bei Muskeltraining beobachteten, gestützt. Hier besteht nämlich eher die Möglichkeit zur Kompensation der gestörten Blutzirkulation, was auch im Falle einer Kombination mit COL-Behandlung und dem dadurch verursachten allgemeinen Katabolismus einer Atrophie entgegenwirkt.

Die histologische Untersuchung zeigte eine bemerkenswerte Atrophie des Triceps surae auf der vasoligierten Seite nach

Einwirkung von Stressoren (allein oder auch mit COL-Behandlung), d.h. eine Verminderung der Muskelmasse wie auch des Durchmessers der einzelnen Muskelfasern. Veränderungen der Zellkerne oder degenerative Erscheinungen einschließlich Nekrose wurden nicht beobachtet.

Im Zusammenhang mit den bereits beschriebenen Untersuchungen möchten wir eine weitere Versuchsreihe erwähnen: Eine Muskelatrophie, welche nach Durchschneidung der motorischen Nerven entsteht, wird durch Injektion von COL, DHT, Estradiol und Thyroxin verstärkt[3]). Weiterhin konnten wir experimentell nachweisen, daß auch die Entwicklung einer Inaktivitätsatrophie durch COL und verschiedene Stressoren signifikant beschleunigt werden kann[4]).

Die ausführlichen Ergebnisse unserer Versuche werden im „American Journal of Physiology" veröffentlicht, wo auch deren Bedeutung für die allgemeine Pathologie des Muskelsystems besprochen werden soll.

Diese Untersuchungen wurden mit Hilfe der „Muscular Dystrophy Association of Canada" und der „Schering Corporation Limited", Montreal, durchgeführt.

Institut de Médecine et de Chirurgie expérimentales, Université de Montréal, Montreal, Canada

EÖRS BAJUSZ

Eingegangen am 31. März 1958

[1]) SELYE, H., u. A. HORAVA: Third Annual Report on Stress. Montreal: Acta Inc. 1953. — [2]) SELYE, H.: Circulation Res. **2**, 53 (1954). — [3]) SELYE, H., u. E. BAJUSZ: Amer. J. Physiol. **192**, 297 (1958). — [4]) BAJUSZ, E.: Canad. J. Biochem. Physiol. (im Druck).

Immunchemische Studien über den Mechanismus allergischer Krankheiten

Die vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift[1]) aufgeworfene Frage nach dem Properdintiter bei Meerschweinchen, die dem anaphylaktischen Schock [Antigen (Ag): gewöhnliches Hühnereiweiß] ausgesetzt wurden, ist jetzt in bedeutend erweiterter Form behandelt worden und soll in einer Habilitationsschrift näher beschrieben werden.

Nachdem eine Methode zur Bestimmung des Humanproperdins mit Zymosan, ganz ähnlich der neulich von SCHULTZE et al.[2]) beschriebenen, ausgearbeitet war, zeigte sich bald, daß diese Methodik gar nicht ohne weiteres auf Seren anderer Tiere übertragen werden kann. Durch Studium der Besonderheiten der Seren verschiedener Spezies konnten Methoden zur Bestimmung von Properdin bei der Maus, dem Kaninchen, dem Ochsen, der Ratte, dem Meerschweinchen und dem Schwein gefunden werden. Die Bestimmung des Meerschweinchen- (wie auch Schweine-)properdins ist besonders schwierig, da sich kein geeignetes RP-Reagenz (properdinfreies Serum), das mit dem Meerschweinchenserum bei Properdinbestimmung verträglich ist, herstellen läßt. Es wurde an Stelle eines RP-Reagenzes die von HEIDELBERGER et. al. angegebene Schweinefraktion mit reichlichem Gehalt an Komplementkomponente $C'3$, die properdinfrei ist, angewendet.

Das $C'3$ vom Schwein kann nur in einem besonderen hämolytischen System bestimmt werden: sensibilisierte Hammelblutkörperchen, die ähnlich der Technik von MAYER et al.[4]) mit den Meerschweinchenkomplementkomponenten $C'1$, $C'4$ und $C'2$ in dieser Folge komplementiert worden waren. Es wird sodann in Ca^{2+}- und Mg^{2+}-freiem Medium gearbeitet. Der Properdintiter von Meerschweinchenserum steht in einem logarithmischen Verhältnis zur zugesetzten Menge Serum im Testsystem und zerstörter $C'3$-Komponentmenge. Die $C'3$-Differenz wurde immer aus zwei gleichen Ansätzen mit und ohne Zymosan berechnet. Die einzelnen Titer (50% Lyse) wurden stets mittels Mehrpunktanalyse und Auswertung in einem logarithmischen Diagramm bestimmt. Auf diese Weise konnte eindeutig gezeigt werden, daß beim anaphylaktischen Schock das Properdin um etwa 60 bis 70% sinkt. Gesamtkomplement- und $C'3$-titer sinken um etwa 50%. Der Totalstickstoffgehalt des Schockserums ist höchstens um 30% geringer als der des Normalserums. Tiere, die durch Injektion von para-Methylbenzol-S-methylthioäther geschützt waren, wiesen keine Änderungen dieser Titer auf. Um einen weiteren Einblick in den Mechanismus der Schutzwirkung von den untersuchten organischen Schwefelverbindungen[5]) zu bekommen, wurde der im Serum von sensibilisierten Meerschweinchen vorhandene Antikörper (Ak) gegen das Hühnereiweiß mittels der Komplementbindungsreaktion (KBR) untersucht. Die übliche Methodik der KBR, wobei das Antiserum bei halbstündigem Erwärmen auf 56° C inaktiviert wird, konnte, wie vermutet, nicht benützt werden, da bei dieser Prozedur auch der Ak (Reagintyp) zu 50% zerstört wird. Sämtliche KBR wurden quantitativ ausgeführt. Die Zone der optimalen Ag-Konzentration war schmal. Die KBR wurde aus obigem Grunde mit *nicht* inaktiviertem Antiserum ausgeführt. Die Antisera zeigten bei optimaler Ag-Konzentration 70 bis 100%ige Fixation des in diesem Serum vorhandenen Komplementes. Sensibilisierte Tiere, die 4 Std vor Blutentnahme eine Schutzdosis Thioäther (0,1 g/kg Tiergewicht) erhalten hatten, zeigten nahezu vollständige Blockierung des Ak — die KBR liegt bei nur 20%iger Reduktion des C'-titers. Parallel ausgeführte Versuche mit Antiserum mit und ohne in vitro-Zusatz der Schwefelverbindung (Thiol) zeigten nicht den geringsten Unterschied bei der KBR.

Schon 4 Std nach Applikation des Thioäthers wurde ein bedeutender Zuwachs der Lymphknoten der Meerschweinchen beobachtet. Über die histologischen Befunde soll später berichtet werden.

Die hier aufgezeigten Resultate stützen die Annahme, daß die Schwefelverbindungen in vivo noch vor der Ag—Ak-Reaktion interferieren oder die KB blockieren[6]). Möglicherweise wird das Lymphsystem in der Weise angeregt, daß diese Reagine, wie auch die Gewebs-Ak, für eine gewisse Zeit nicht disponibel sind. Die in diesen Arbeiten gemachten Erfahrungen werden jetzt auch auf gleichartig angelegte Studien zum Mechanismus neoplastischer Krankheiten angewendet.

Ekensbergsgatan 15 B, Södertälje, Schweden

OTTO DRESSLER

Eingegangen am 31. März 1958

[1]) DRESSLER, O.: Naturwiss. **44**, 64 (1957). — [2]) FRITZSCHE, W., H. FISCHER, G. SCHWICK u. H.E. SCHULTZE: Klin. Wschr. **1958**, 100. — [3]) LEON, M.A., O. J. PLESCIA u. M. HEIDELBERGER: J. Immunology **74**, 313 (1955). — [4]) MAYER, M.M., et al.: J. Immunology **73**, 435 (1954). — [5]) DRESSLER, O., u. G. HERBERTS: Acta Soc. Med. Upsaliensis **60**, 187 (1955). — [6]) SCHWAB, L.: J. Exp. Med. **91**, 505 (1950).

Über die Bestimmung der biologischen Eiweißqualität im Wachstumstest durch gestufte Eiweißgaben

Zugleich ein Beitrag zur Veränderung der Milch beim technischen Trocknen)*

Bei der Bestimmung der biologischen Eiweißqualität an wachsenden Albinoratten werden meistens Diäten verwendet, die rund 10% Eiweiß enthalten[1]). Dieser Versuchsansatz geht letzten Endes auf die grundlegenden Arbeiten von MC COLLUM[2]) zurück, nach denen eine Eiweißgabe etwa in dieser Höhe eben noch ausreicht, um eine gute Entwicklung der Tiere zu gewährleisten, insofern das gebotene Eiweiß eine entsprechend hohe ernährungsphysiologische Qualität aufweist. Bei diesem Grenzwert müssen sich Unterschiede im biologischen Wert verschiedener Eiweißkörper besonders deutlich zu erkennen geben[3]). Auch bei unseren Studien über den biologischen Wert des Eiweißes von Milch und Milchprodukten[4]) waren die Diäten auf rund 10% eingestellt, entsprechend einem Nährstoffverhältnis von 1:10.

Einen tieferen Einblick gewinnt man nun, wenn man sich die Mühe macht, bei drei verschiedenen Konzentrationen, und zwar bei einer konzentrierteren und einer verdünnteren Wachstumsintensität und Proteinwirksamkeit zu bestimmen. Wir entschieden uns für die Abstufung des Nährstoffverhältnisses auf 1:5, 1:10, 1:15. Sie entspricht etwa 20%, 10% und 6,66% Protein im Futtergemisch. Diese Progression hat sich bei uns bewährt[5]) und stellt eine mehr aussagende Austestung dar, wie wir an mehreren Beispielen feststellen konnten, unter anderem beim Vergleich von *Magermilchpulver* und frischer Magermilch (Fig. 1). Die Brauchbarkeit und Empfindlichkeit des Mc Collumschen Gebietes von etwa 1:10, mit dem bisher die meisten Forscher[1]) und auch wir arbeiteten, ist dadurch erneut bestätigt und durch unsere die alimentäre Lebernekrose betreffenden Befunde erweitert worden[4]),[5]).

Bei dieser Konzentration von etwa 10% Milcheiweiß können nämlich Albinoratten, was die Eiweißversorgung betrifft, mit unserer Diät[4]) mehrere aufeinanderfolgende Generationen gezüchtet werden, aber nur, wenn man frische Magermilch nimmt. Bei Trockenmagermilch sterben sie meistens, wie wir immer wieder und auch andere Forscher fanden, nach 30 bis 60 Tagen an alimentärer Lebernekrose.

Das Nährstoffverhältnis 1:5 (20%) erwies sich dagegen eindeutig als zu unempfindlich. Die Unterschiede verwischen sich und sind dann nicht mehr signifikant. Die Erweiterung durch das Verhältnis 1:15 (6,6%) gibt einen tieferen Einblick zur Ergänzung der Beurteilung. *Interessant ist nun, daß wir*

von dem Eiweiß der Trockenmagermilch praktisch die doppelte Konzentration (von 20% Eiweiß) brauchten, um dasselbe zu erreichen, was man mit nur 10% Frischmagermilcheiweiß erreichte, nämlich eine praktisch gleiche Wachstumsintensität *und* Verhütung von Todesfällen an Lebernekrose. Besonders deutlich geht dies aus den entsprechenden „Weibchen-Kurven" hervor (Fig. 2, Kurve 2b und 3b). Da auch die Futter- und Kalorien-Aufnahme der ad libitum gefütterten Tiere bei den Kurven 2a, 2b, 3a, 3b praktisch gleich waren, errechnet sich in diesem Fall aus unseren Versuchen eine bis zu 50%ige Wertminderung für das Rattenwachstum als Folge der durch das Trocknen entstandenen „Mangelhaftigkeit"[5]). Die protein

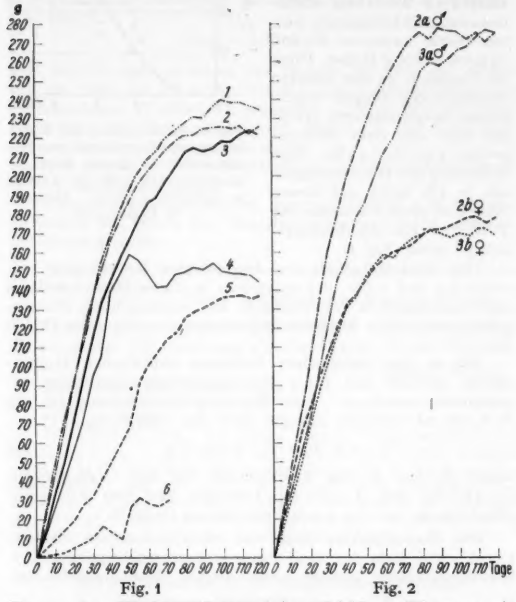


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1 und 2. Wachstumskurven bei vergleichbarer Fütterung mit frischer Magermilch und mit Magermilchpulver. Ordinate: Mittlerer Zuwachs in g; Abszisse: Versuchsdauer (Tage). Fig. 1: *1* Frischmilch 1:5; *2* Trockenmilch 1:5; *3* Frischmilch 1:10; *4* Trockenmilch 1:10; *5* Frischmilch 1:15; *6* Trockenmilch 1:15. Fig. 2: *2a* und *2b* Trockenmilch 1:5; *3a* und *3b* Frischmilch 1:10. *a* ♂, *b* ♀

efficiency ergibt sich dann für das Eiweiß des Magermilchpulvers für die einzelnen Wachstumsabschnitte nur etwa halb so hoch wie für das Eiweiß der frischen Magermilch. Es handelte sich um ein leicht lösliches, auf dem Einwalzen-Feinschicht-Trockner mit Auftragswalze hergestelltes, marktgängiges**) Pulver von mittlerem Nekrogenitätsquotienten.

Endlich zeigt der Vergleich der beiden Kurven 5 und 6 mit der ernährungs-physiologisch zu niedrig erscheinenden Eiweißkonzentration 1:15 (6,6% Eiweiß) nochmals deutlich den nicht abzustreitenden Unterschied zwischen der flüssigen und getrockneten Magermilch auf. Andererseits ergibt der Vergleich der beiden Kurven 1:5 (20% Eiweiß) (Fig. 1, Kurve 1 und 2), daß ganz im Sinne von Mc Collum solche Konzentrationen zu unempfindlich sind für Aussagen betreffend die biologische Eiweißqualität. Trotzdem nahmen wir sie mit in dieses neue Beurteilungs-System hinein, unter anderem, weil sie Hinweise geben können, ob ein Eiweißträger bei höherer Dosis zu sekundären Erscheinungen führt, ob er z.B. Noxen oder Inhibitoren enthält[5]).

Die Veränderungen, welche die Milch beim heute meist zu robusten Trocknen erfährt, verursachen also nicht nur das Auftreten von Todesfällen an Lebernekrose bei wachsenden Ratten bei unserer durch Dauerzüchtungsversuche als ausreichend erwiesenen Futterzusammensetzung, sondern auch eine erhebliche Wertminderung für das Wachstum. Unter 60 Proben Magermilchpulver aus 5 verschiedenen Trocknereien fanden wir nicht eine, die den Wert der frischen Magermilch erreicht hätte. Grund genug, mit unserem Test die Fehler beim technischen Trocknen weiterhin zu suchen.

Unsere Ergebnisse betreffend die Wertminderung der Magermilch durch das technische Trocknen erinnern an *praktische* Fütterungsversuche von H. Havermann[6]) an 81 Schweinen betreffend die sog. Mastleistungsprüfung. Dabei konnte 1 Liter frischer oder dicksaurer Magermilch (entsprechend rund 89 g Trockensubstanz) in der sonst noch 94 bis 97% Gerstenschrot, 5 bis 2% Fischmehl und 1% Gelitakalk enthaltenden Schweinemastleistungsdiät nicht durch die dabei übliche Gabe von 120 g Magermilchpulver, weder Sprüh- noch Walzenpulver (entsprechend rund 116 g Trockensubstanz), ersetzt werden. Die Abwertung lag also auch hier bei diesen landwirtschaftlich-praktischen Versuchen über 25%.

Institut für Gärungswissenschaft und Enzymchemie der Universität zu Köln

Hermann Fink und Günther Brenner

Eingegangen am 8. Februar 1958

*) X. Mitteilung. IX. Mitteilung siehe [4]); VIII. Mitteilung siehe [4]).
**) Die aus diesem Milchpulver hergestellten Trockenmilch-Mischfutter für Kälber, Ferkel und Schweine stehen unter der laufenden vertraglichen Kontrolle von Herrn Professor Dr. Dr. I. Brüggemann, Universität München, Vorstand des Instituts für Physiologie und Ernährung der Tiere. Es handelt sich also zweifellos um ein *normales* Produkt!

[1]) Lang, K.: Biochemie der Ernährung, S. 62 u. f. Darmstadt: Dietrich Steinkopff 1957; ferner Allison, I. B.: Physiologic. Rev. **35**, 664 (1955). — [2]) Mc Collum, E. W., u. N. Simmonds: The newer knowledge of nutrition, 3. Aufl. Berlin u. Wien 1928. — [3]) Hock, A.: Biochem. Z. **312**, 385 (1942). — [4]) Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **298**, 95 (1954). — Naturwiss. **42**, 21, 446 (1955); **43**, 254 (1956); **44**, 283, 284 (1957); **45**, 166 (1958). — Chemiker-Ztg. **80**, 624 (1956). — [5]) Fink, H., u. G. Brenner: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **309**, 226 (1957). — [6]) „Züchtungskunde" **28**, 393 (1956).

Hellrot-Dunkelrot-Antagonismus bei der Auslösung der Chloroplastenbewegung

Im Gegensatz zur Epistrophe-Bewegung der Chloroplasten von Archegoniaten und Samenpflanzen kommt die durch Licht mittlerer Beleuchtungsstärke ausgelöste Drehung des plattenförmigen Chloroplasten der Alge *Mougeotia* in Flächenstellung nicht nur in blauem Licht zustande, sondern auch in Rotlicht[1]). Bei einer genaueren Untersuchung der spektralen Wirksamkeitsverteilung mit Interferenzfiltern traten unerwartete Ergebnisse zutage, über die im folgenden kurz berichtet werden soll.

Zunächst schien sich die naheliegende Annahme zu bestätigen, daß die Reizaufnahme durch Strahlungsabsorption im Chlorophyll erfolgt: Bei Verwendung energiegleicher Strahlung wurde maximale Wirksamkeit zwischen 600 und 700 mμ gefunden; zwischen 430 und 480 mμ ist die Wirkung erheblich geringer, aber noch beträchtlich (immerhin wird zur Erzielung des gleichen Effektes bei 430 mμ etwa die 3- bis 6fache Energie benötigt wie bei 679 mμ). Hinter den Filtern des Bereiches 480 bis 580 mμ ist schließlich der Effekt sehr gering. Ein exaktes Aktionsspektrum soll später veröffentlicht werden.

In den folgenden Versuchen stellte sich nun heraus, daß Chlorophyll für die Reizaufnahme nicht in Frage kommt; hierbei wurde von der Fähigkeit des *Mougeotia*-Chloroplasten Gebrauch gemacht, auf eine kurze Beleuchtung während anschließender Dunkelheit mit Drehung in die der Beleuchtung entsprechende Lage zu reagieren[2]). Werden Zellen, deren Chloroplasten in Kantenstellung stehen, d.h. parallel zur Lichtrichtung, 1 min mit 679 mμ bestrahlt (Strahlungsintensität in relativem Energiemaß = 12, 25 oder 100), so hat sich 45 min später in 60 bis 90% der Zellen der Chloroplast in Flächenstellung gedreht, d.h. senkrecht zur Lichtrichtung. Diese Wirkung des „Hellrot" kann jedoch weitgehend unterdrückt werden, wenn unmittelbar anschließend 3 min mit „Dunkelrot" bestrahlt wird (733 mμ, Strahlungsintensität in relativem Energiemaß = 200): In diesem Falle tritt die Reaktion nur noch in durchschnittlich 20 bis 30% der Zellen ein. Auch *ein*minutige Nachbelichtung mit Dunkelrot hat noch einen gewissen Einfluß, dagegen reichen 20 sec nur noch unter bestimmten Bedingungen aus, um eine geringe Wirkung erkennen zu lassen.

Um sicherzustellen, daß es sich hier um den echten Hellrot-Dunkelrot-Antagonismus handelt, der in den letzten Jahren bei vielen entwicklungs- und auch stoffwechselphysiologischen Prozessen höherer Pflanzen gefunden werden konnte[3]), wurden die folgenden Versuche durchgeführt (Tabelle 1).

a) Dunkelrot, *vor* Hellrot geboten, beeinflußt die Hellrot-Wirkung nicht. b) Erneute Hellrot-Beleuchtung nach erfolgter Hellrot-Dunkelrot-Beleuchtung hat den gleichen Effekt wie Hellrot allein. c) Strahlung noch größerer Wellenlängen

Tabelle 1. *Prozentsatz der Zellen, in denen der Chloroplast 45 min nach Beginn der Beleuchtung Flächenstellung eingenommen hat*

Vs. 110: Beleuchtung*)	HR	HR–DR	DR–HR	HR–DR–HR	DR
Reaktion (%)	83	34	79	85	27
Vs. 100: Beleuchtung*)	HR	HR–DR	HR–IR (801)	HR–IR (995)	
Reaktion (%)	40	14	84	41	

*) HR = 679 mμ, 1 min, relat. Intensität = 100. DR = 733 mμ, 3 min, relat. Intensität = 200. IR = Infrarot (801 bzw. 995 mμ), sonst wie DR.

(801 bzw. 995 mμ) hat bei gleicher Energie keine Wirkung. d) Dunkelrot allein kann in gewissem Ausmaße ebenfalls Flächenstellung auslösen; dieses Ausmaß entspricht etwa dem in den Präparaten, die zuerst hellrot und dann dunkelrot beleuchtet wurden. So ist erklärlich, warum die Hellrot-Wirkung durch Dunkelrot *nicht vollständig* aufgehoben werden kann. Diese Verhältnisse sind nach dem, was über das Hellrot-Dunkelrot-System in höheren Pflanzen bekannt ist, zu erwarten. e) Dunkelrot macht die Hellrot-Wirkung rückgängig und wirkt nicht nur verzögernd auf den Bewegungsablauf; denn auch nach 90 min war der Prozentsatz von Flächenstellungen nicht wesentlich höher, entsprechend dem Verhalten bei einfacher Beleuchtung, bei der nach 45 min die Bewegung im wesentlichen beendet ist (Tabelle 2). f) Schließlich konnte auch nachgewiesen werden, daß Dunkelrot nicht etwa einen entgegengesetzten Bewegungsimpuls erzeugt: Chloroplasten in Flächenstellung werden durch Dunkelrot nicht zur Drehung in Kantenstellung veranlaßt.

Tabelle 2. *Auswertung der Wirkung verschiedener Beleuchtungen nach 45 und 90 min. Versuch 109*

Beleuchtung*)	Prozent Flächenstellungen nach	
	45 min	90 min
$HR_{(100)}$—DR	36	44
$HR_{(12)}$	58	57

*) $HR_{(12)}$ bzw. $HR_{(100)}$ = wie Tabelle 1, relat. Intensität = 12 bzw. 100; DR = wie Tabelle 1.

Mit diesen Ergebnissen ist nun auch eine Alge bekanntgeworden, die das in höheren Pflanzen so weit verbreitete Pigmentsystem enthält, und gleichzeitig ist die Wirkung auf einen reinen, nicht auf Wachstumsvorgängen beruhenden Bewegungsvorgang nachgewiesen. Die Ergebnisse werden an anderer Stelle ausführlich veröffentlicht.

Mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Botanisches Institut der Universität, Tübingen

WOLFGANG HAUPT

Eingegangen am 10. April 1958

[1]) SENN, G.: Die Gestalts- und Lageveränderungen der Pflanzen-Chromatophoren. Leipzig 1908. — [2]) LEWIS, I. J.: Ann. Bot. 12, 418 (1898). — [3]) z. B. BORTHWICK, H. A., S. B. HENDRICKS, E. H. TOOLE u. V. K. TOOLE: Bot. Gaz. 115, 205 (1954). — WITHROW, R. B., W. H. KLEIN u. V. ELSTAD: Plant Physiol. 32, 453 (1957); vgl. auch WASSINK, E. C., u. J. A. J. STOLWIJK: Ann. Rev. Plant Physiol. 7, 373 (1956).

Über Humuseigenschaften in Böden der wechselfeuchten Tropen

Der wichtigste und zugleich charakteristische pedologische Prozeß in den wechselfeuchten Tropen ist die „Lateritisierung", das ist die Akkumulation der Sesquioxydhydrate in den oberen Bodenhorizonten[1–4]). Demgegenüber spielen die Tonminerale, unter denen der Kaolinit in den Böden der Tropen gewöhnlich vorherrscht, während die sonst recht häufigen Dreischichtminerale Montmorillonit und Illit zurücktreten, eine untergeordnete Rolle. Der sich aus den in erster Linie klimatisch gesteuerten Bildungsbedingungen ergebende relativ hohe Anteil an sorptionsschwachen anorganischen Kationenaustauschern hat zur Folge, daß der organische Austauscher „Humus" als Sorptionsträger und Regulator des Nährstoffumlaufs den Fruchtbarkeitszustand der lateritischen Böden entscheidend beeinflußt.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden an einer Reihe von Bodenproben aus Portugiesisch-Angola (Zentralplateau 1600 m NN) vorgenommen. Die Böden entstammen einem Klimagebiet mit ausgeprägter Wechselfeuchtigkeit (Regenzeit Oktober bis April). Die Jahresmitteltemperatur liegt bei 20° C. Die fast ausschließlich auf die Regenzeit entfallenden Niederschläge unterliegen starken Schwankungen und betragen im Mittel 1500 mm. Die Böden wurden nach sorgfältigem Studium des lokalen Reliefs entsprechend dem Ziel der Untersuchung unter Außerachtlassung atypischer Bodenbildungen ausgewählt.

Die Messung der p_H-Werte erfolgte in 0,1 n KCl-Lösung. Der Bereich lag zwischen 4,5 und 5,6. Die Sorptionskapazitäten (*T*-Wert) des Kationenaustauschkomplexes hatten Werte zwischen 10 und 35 mval je 100 g Boden. Diese im Vergleich zu den meisten Roterden der Tropen relativ hohen Sorptionswerte erklären sich aus dem Humusgehalt (1,07 bis 7,83%). Eine Erhöhung des Humusspiegels um je 1% führt auf diesen Böden zu einer Zunahme des *T*-Wertes um durchschnittlich 3,5 mval (Fig. 1).

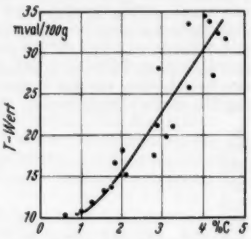


Fig. 1. Abhängigkeit der Kationenumtauschkapazität vom Humusgehalt in Böden Portugiesisch-Angolas. Ordinate: *T*-Wert in mval/100 g Boden. Abszisse: % Kohlenstoff

Der Stickstoffgehalt der Angolaböden bewegt sich zwischen 0,1 und 0,3% und entspricht in dieser Höhe durchaus mitteleuropäischen Verhältnissen. Mit zunehmendem Humusgehalt nimmt das Kohlenstoff/Stickstoffverhältnis der Böden zu.

Die in der organischen Substanz enthaltenen Huminsäuren wurden mit 0,1 n Natriumpyrophosphatlösung erschöpfend extrahiert. Ihre Konzentrationsmessung (in mg H.S./100 ml Extrakt) erfolgte nach der Gleichung:

$$c = 79{,}9 \cdot E_4 - 103 \cdot E_6, \qquad (1)$$

wobei E_4 und E_6 die Extinktionen bei den Wellenlängen $\lambda = 472$ mμ bzw. $\lambda = 664$ mμ bedeuten und eine Küvettenschichtdicke von $d = 2$ mm Verwendung findet[5]).

Die Brauchbarkeit dieser die unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten der Huminsäuren berücksichtigenden Näherungsgleichung konnte durch direkte Kohlenstoffbestimmung in den Huminsäureextrakten unter Benutzung des konventionellen Umrechnungsfaktors von Kohlenstoff auf Huminsäure ($f = 1{,}724$) überprüft werden (Fig. 2).

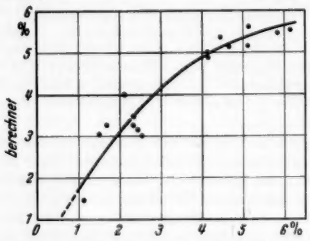


Fig. 2. Vergleich der spektralphotometrisch nach Gl. (1) gemessenen Huminsäurekonzentrationen (Abszisse) mit den aus ihrem Kohlenstoffgehalt errechneten (Ordinate, $C \times 1{,}724$)

Beim Vergleich der Werte ist zu berücksichtigen, daß bei der spektralphotometrischen Konzentrationsmessung die farblosen organischen Verbindungen nicht erfaßt werden und daher die aus dem Kohlenstoffgehalt der Extrakte errechneten Huminsäuremengen höher liegen müssen. Bei hohen Huminsäuregehalten wird dieser Unterschied verdeckt, weil die Anzahl der für eine möglichst vollständige Herauslösung der Huminsäuren erforderlichen Extraktionen wächst und hierdurch in zunehmendem Maße mineralische Kolloidteilchen in Lösung gehen und die Farbwerte positiv beeinflussen. Erfahrungsgemäß liegt auch der konventionelle Umrechnungsfaktor bei hohen Humusgehalten zu niedrig.

Der weitaus größte Teil des organisch gebundenen Kohlenstoffs ließ sich als Huminsäure-Kohlenstoff aus den Böden extrahieren (80 bis 90%).

Der Farbtyp der extrahierten Huminsäuren (Rohhuminsäuren) wurde durch Messung des $Q_{4/6}$-Wertes*), [5]) charakterisiert. Für Grauhuminsäuren liegt dieser Wert ganz allgemein zwischen 2,2 und 2,8, der von stickstoffarmen Braunhumin-

säuren etwa bei 5,0 bis 5,5. Mit zunehmendem Stickstoffgehalt der Huminsäuren erfolgt im Absorptionsspektrum eine Rotverschiebung[5],[6]), was eine Abnahme der $Q_{4/6}$-Werte bedingt. Die zwischen dem Farbtyp und dem C/N-Verhältnis der Huminsäuren bestehende Korrelation wird hierdurch verständlich.

In den Angolaböden lagen die $Q_{4/6}$-Werte zwischen 3,4 und 5,8. Es handelt sich demnach um Gemische von Grau- und Braunhuminsäuren wechselnden Stickstoffgehaltes. Dieser Befund konnte durch papierelektrophoretische Untersuchungen bestätigt werden. Die C/N-Verhältnisse bewegten sich zwischen 15,9 und 29,1. Die zwischen dem $Q_4/_6$-Wert und C/N-Verhältnis bestehende Beziehung folgt der Näherungsgleichung

$$Q_{4/6} = 0{,}23 \cdot \mathrm{C/N}.$$

Von dem Gesamtstickstoff des Bodens ist über die Hälfte (55 bis 75%) an die mit 0,1 n Natriumpyrophosphatlösung extrahierbaren Humusstoffe gebunden. Daraus wird die große Bedeutung des Humus auf diesen Böden für die Stickstoffversorgung der Pflanzen ersichtlich.

Eine ausführliche Veröffentlichung der Versuchsergebnisse erfolgt an anderer Stelle.

Für die Durchführung der Bodenkartierung und Probenentnahme sei Herrn Dr. Flachs, Facenda Canata, Andulo, herzlichst gedankt.

Institut für Agrikulturchemie und Bodenkunde der Universität, Göttingen
Fritz Scheffer und Rainer Sunkel

Institut für Landwirtschaftliche Chemie der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Berlin-Dahlem
Erwin Welte

Eingegangen am 13. März 1958

*) $Q_{4/6} = E_4/E_6$.

[1]) Robinson, G.W.: Die Böden. Berlin: Verlagsgesellschaft für Ackerbau 1939. — [2]) Mohr, E.C.J., u. F.A. van Baren: Tropical Soils, S. 353ff. New York: Interscience Publ. 1954. — [3]) Erhart, H.: Oléagineux 2, 293, 360 (1947); 3, 1 (1947). — [4]) Waegemans, G.: Bull. Agric. Congo Belge 42, 13 (1951). — [5]) Welte, E.: Pflanzenern., Düng., Bodenkunde 74, (119), 219 (1956). — [6]) Scheffer, F., O. v. Plotho u. E. Welte: Landwirtsch. Forsch. 1, 81 (1949).

Über ein System von Linien erhöhter Hautleitfähigkeit bei Haustieren

Untersuchungen zur Messung der Hautleitfähigkeit bei gesunden Pferden, Eseln, Rindern, Schafen, Ziegen, Schweinen und Hunden zeigten, daß auf der Körperoberfläche ein System von schmalen *Streifen deutlich verringerten Hautwiderstandes*

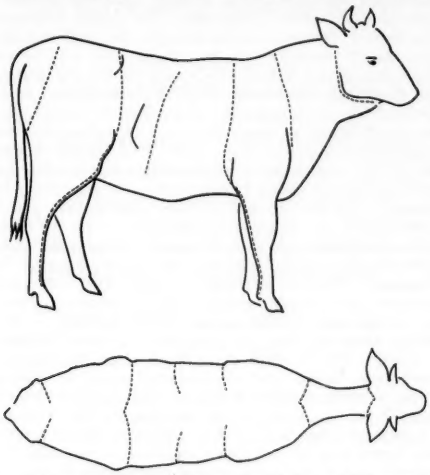


Fig. 1. Schematische Darstellung der Linien erhöhter Hautleitfähigkeit bei einem Rind

nachweisbar ist. Im Verlauf der Versuche ergab sich, daß dieses System von Linien erhöhter Hautleitfähigkeit mit dem gleichen Gerät*) in jedem Fall — auch ohne das vorgeschriebene Anlegen einer Meßspannung an das Versuchsobjekt — nachgewiesen werden konnte. Vermutlich werden dabei örtliche Widerstandsänderungen gemessen, wobei im wesentlichen auf das Meßobjekt eingestrahlte Wechselspannungen über einen Tastfühler in das Gerät Eingang finden. Dabei bildet der veränderliche Hautwiderstand mit dem Eingangswiderstand des Gerätes einen veränderlichen Spannungsteiler; vom Körper kommende Spannungen können damit in veränderlicher Größe angezeigt werden.

Das „Streifensystem" ist bei allen untersuchten Tierarten topographisch gleichartig angelegt (s. Fig. 1, Beispiel Rind). Die gefundenen Linien erhöhter Hautleitfähigkeit können als Streifen erhöhter Ionenkonzentration in den Grenzflächen der Haut aufgefaßt werden. Über ihre Lage, ihre mögliche Beziehung zum Organismus sowie über Einzelheiten der Meßtechnik wird an anderer Stelle berichtet.

Institut für Tierzucht und Erbpathologie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem (Direktor: Prof. Dr. Walter Koch)
Wolfgang Jöchle

Eingegangen am 15. März 1958

*) „Foco-Spot"-Gerät der Firma *Hellige* (Freiburg i. Br.): Elektronisches Anzeigegerät zur Cutan-Projektions-Diagnostik. Meßbereich 60 kΩ bis etwa 10 MΩ. Zweistufiges Röhrenvoltmeter mit Wechselstrom-Netzanschluß

Gallenentwicklung an Cirsium arvense L. im Winter - hervorgerufen durch Euribia cardui L. (Trypetidae)

Über die Distelbohrfliege, Euribia cardui L. (Trypedidae), liegen mehr oder weniger unvollständige Angaben von Kessler[1]) und Mik[2]) vor. In Anlehnung an diese Beobachtungen ist von mir gezeigt worden, daß die reifen Larven ihre Diapause bereits im Herbst unterbrechen, wenn sie den Gallen entnommen und in Petri-Schalen gelegt werden. Die Metamorphose wird bei Zimmertemperaturen fortgesetzt. Die ersten Vertreter der 2. Fliegengeneration sind bereits am 2. 10. 1957 geschlüpft. Ende November und später sind Jungsprosse von

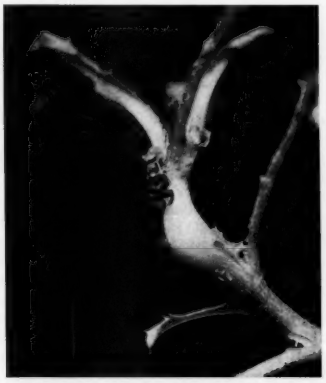


Fig. 1. Sproßspitzengalle an *Cirsium arvense* L. Die Galle wurde während des Winters 1957/58 gezüchtet. Auf der Galle sitzt ein Exemplar von *Euribia cardui* L.

Cirsium arvense L. ebenfalls Temperaturen von +20° C ausgesetzt worden. Auf diese Weise ist es möglich gewesen, junge Exemplare der genannten Pflanze als Wirt für die Euribia-Entwicklung während der Wintermonate zu züchten.

Als Kulturgefäße benutzte ich mit Erfolg Glasbecken und einen Insektenkasten. Es ist mir erstmalig geglückt, die Kopulation und die Eiablage der Fliegen zu beobachten. Die weißen, spindelförmigen Eier werden in die stark behaarten jungen Sproßspitzen abgelegt. Während des Legeaktes sitzen die Weibchen nicht längs, sondern quer zur Sproßachse. Die Form der Eier entspricht der anderer Bohrfliegen, wie sie von Varley[3]) teilweise beschrieben und gezeichnet worden sind.

Infizierte Hauptsprosse stellen nach 10 bis 14 Tagen ihr Längenwachstum ein, während aus ruhenden Achselknospen Seitensprosse entstehen. Im Laufe der Zeit wird die Spitze der infizierten Pflanze dicker. Es kommt zur Gallenbildung. Die Form der Galle richtet sich nach der Zahl der in dem Sproß parasitierenden Larven und nach den verschiedenen Zeitpunkten der Eiablage. In geöffneten Gallen sind bis zu zehn Larven freigelegt worden. Der am caudalen Körperende der Larven entwickelte Pigmentfleck läßt erkennen, daß sich

die Tiere bereits im Endstadium befanden. Die in Fig. 1 gezeigte, gezüchtete Galle ist im Monat Februar präpariert worden.

Zoologisches Institut der Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald (Direktor: Prof. Dr. R. KEILBACH)

WERNER RUPPOLT

Eingegangen am 1. März 1958

[1]) KESSLER, H. J.: Ber. d. Vereins f. Naturkunde zu Kassel 1892—1894, S. 28. — [2]) MIK, J.: Wien. entomol. Ztg **1896**, 155. — [3]) VARLEY, G.C.: Proc. Roy. Entomol. Soc. [London], Ser. A **12**, 109 (1937).

Asphondylia sarothamni H. LOEW = Asphondylia mayeri LIEBEL

Verschiedene frühere Bearbeiter der Itonididae (Gallmücken) haben die Vermutung ausgesprochen, daß *Asphondylia sarothamni* LOEW und *Asphondylia mayeri* LIEBEL wahrscheinlich nicht zwei echte Arten, sondern zwei verschiedene Generationen derselben Art seien[1]),[2]),[3]). In neuerer Zeit hat VAN LEEUWEN[4]) diese Vermutung erneut nachdrücklich ausgesprochen, und STELTER[5]) hat an Hand vergleichend morphologischer Untersuchungen an den Imagines erklärt, die beiden Formen seien identisch. Wir konnten diese Auffassung durch Züchtung einwandfrei bestätigen. Es wurden im Frühjahr 1954 Puppen und Imagines von *A. sarothamni* an einen durch einen Gazekäfig isolierten Strauch von *Sarothamnus scoparius* gebracht, an dem sie Eier ablegten. Im folgenden Sommer entwickelten sich die typischen *mayeri*-Gallen, im nächsten Frühjahr traten die bekannten Knospengallen von *A. sarothamni* auf, und 4 Monate später waren wieder die Fruchtgallen in großer Zahl am Zuchtstrauch zu finden (über 300 Stück). Damit war die Identität dieser vermeintlichen Arten bewiesen. Der letzte Beweis wurde jedoch durch die Beobachtung der Eiablage von *A. sarothamni*-Weibchen erbracht und durch den Nachweis der Eier und der sich entwickelnden Embryonen zwischen den Samenanlagen im Fruchtknoten der noch völlig geschlossenen *S. scoparius*-Blüten. Die Eier entwickeln sich also genau an dem Orte, an dem später die typischen *mayeri*-Gallen auftreten! Die Eier gelangen in den Fruchtknoten dadurch, daß die Weibchen ihr stachelartiges 9. Abdominalsegment, das mit dem häutigen 8. Segment zusammen einen verlängerten Legeapparat bildet, tief in das Pflanzengewebe einsenken und so alle umhüllenden Kelch- und Blütenblätter durchstechen. Ebenso durchstechen sie die Fruchtknotenwand, und die Eier werden einzeln im Innern des Fruchtknotens abgelegt, wo sich dann die *mayeri*-Larven entwickeln. Die Eier der 2. Generation werden im Sommer nahe am Vegetationspunkt der Überwinterungsknospen abgelegt, wo sich die bekannten Knospengallen bilden. Es steht somit fest, daß die beiden vermeintlichen Arten Frühjahrs- und Sommergeneration der von LOEW beschriebenen *A. sarothamni* sind. Die später beschriebene *A. mayeri* ist als Art zu streichen. Außer den Gallenerzeugern leben inquilinisch in den Fruchtgallen die Larven von *Trotteria sarothamni* KIEFFER. Diese Gallmückenart kommt als Gallenerzeuger nicht in Frage und ist aus der Liste der auf *S. scoparius* lebenden Gallenerzeuger zu streichen. In den Gallen wurden außerdem mehrere parasitisch lebende Zehrwespenarten gefunden. Es wurden weitere Untersuchungen an Larven, Puppen, Imagines sowie an Gallen durchgeführt, die im Rahmen einer zusammenfassenden Arbeit in Kürze veröffentlicht werden sollen.

Zoologisches Institut der Justus Liebig-Universität, Gießen

I. VOLLERT

Eingegangen am 1. April 1958

[1]) KIEFFER, J. J.: Aus NEGER, F. W., Ber. dtsch. bot. Ges. **28**, 470 (1910). — [2]) NEGER, F. W.: Ber. dtsch. bot. Ges. **28**, 470 (1910). — [3]) ROSS, H.: Praktikum der Gallenkunde. Biolog. Studienbücher, S. 281. Berlin: Springer 1932. — [4]) DOCTERS VAN LEEUWEN, W. M.: Entomologische Berichte, Deel **15**, 161 (1954). — [5]) STELTER, H.: Arch. Nat. Meckl. **3**, 152 (1957).

Besprechungen

Discovery Reports, issued by the National Institute of Oceanography. Vol. XXVI und XXVII; London: Cambridge University Press 1954 and 1955. 23 × 31 cm. Bd. 26: VI, 384 S. u. 18 Tafeln. Preis 91 s. 6 p net. Bd. 27: VII, 395 S. u. 21 Tafeln. Preis 153 s. 54 p. net.

Die britischen Discovery-Expeditionen, über die v. DRYGALSKI 1930 das erstemal in den „Naturwissenschaften" (Jahrg. 18, S. 537) berichtet hat, bezwecken eine ozeanographische und biologische Erkundung der großen antarktischen Walfanggebiete, wobei aber vergleichend auch Befunde aus anderen Meeren behandelt werden. Über den Fortschritt der Bände hat v. DRYGALSKI zuletzt 1939 referiert (Naturwiss. **27**, 112); der dort besprochene Bd. XVII enthielt zoologische Arbeiten (Wale, Krebslarven).

Die jetzt vorliegenden Bände XXVI und XXVII sind zu einem Teil planktischen Gruppen gewidmet.

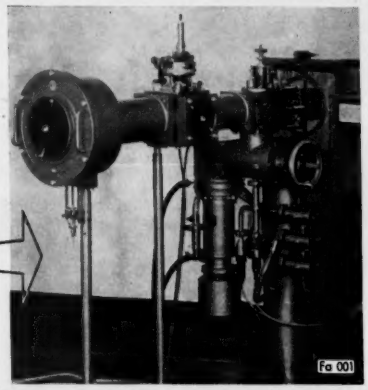
In *Bd. 26* legt R. CLARKE eine monographische Studie über den bathypelagischen Anglerfisch *Ceratias holbölli* vor, der zu einer Gruppe der am meisten spezialisierten Tiefseefische gehört; es war von dieser 1925 entdeckten Art ein Exemplar im Antarktischen Ozean, ein zweites bei den Azoren in Mägen von Spermwalen gefunden worden. — HJ. BROCH beschreibt Hydrocorallen (Stylasteridae) von südlichen Meeren. — Eine umfangreiche Arbeit von A. W. B. POWELL betrifft antarktische und subantarktische Mollusken (Pelecypoda und Gastropoda), wobei neben der Systematik die zoogeographischen Fragen im Hinblick auf die Bipolarität und die Einwanderungswege dargestellt werden: die rezenten antarktischen Arten stellen sich danach als ziemlich junge Immigranten heraus (wohl nicht früher als Tertiär; außer Struthiolariidae), wobei die Kontinuität der nord-süd-amerikanischen Küsten, vor allem der Westküste, den Kolonisationsweg bot. Die südliche Molluskenfauna der hohen Breiten ist vor allem von der Westküste Südamerikas eingewandert; es hat dann ferner eine Ausbreitungsmöglichkeit in den atlanto-indischen Ozean und bis Australien-Neuseeland gegeben. — G. E. PICKFORD bearbeitete die Vampyromorpha (Cephalopoda), E. J. ILES die Ostracoden des Benguela-Stromes. — Stationsliste der „William-Scoresby"-Fahrten 1950. — Als spezielle Waluntersuchungen enthält der Band eine Zusammenstellung von R. CLARKE über den historischen und heutigen Walfang in offenen Booten bei den Azoren; S. G. BROWN studierte die Verbreitung von Blau- und Finwal auf Grund von Markierungen 1932 bis 1939. Viele Finwale kehren Jahr für Jahr von ihren Wanderungen zu ziemlich der gleichen Stelle zurück, ein Wal wurde nach 17 Jahren kaum einen Längengrad von seinem Markierungsplatz erbeutet; Blauwale haben dagegen eine weitere Streuung.

In *Bd. 27* bespricht A. K. TOTTON auf 155 Seiten die Siphonophoren des Indischen Ozeans, wobei der Fauna des Roten Meeres ein besonderes Kapitel gewidmet ist; hervorzuheben sind die umfangreichen Index-Listen, durch die diese Zusammenstellung für lange Zeit eine Grundlage für weitere Bearbeitungen dieser Gruppe sein wird, zumal verwandte Arten aus anderen Ozeanen mit herangezogen worden sind. — Weiter werden in dem Band faunistisch-monographische Untersuchungen über den Benguela-Strom abgedruckt: J. E. MORTON behandelt die pelagischen Mollusken (Teil I), wobei die Fortpflanzungsbiologie von Limacina bulimoides spezieller dargestellt wird, ferner Angaben über die ökologische Tiefenverbreitung. Weitere Beiträge beziehen sich auf decapode Crustaceen und Stomatopoden (M. V. LEBOUR), Cumaceen (N. S. JONES) und Euphausiaceen (B. P. BODEN). — Von besonderem tiergeographischem Interesse sind die Erörterungen von A. DE C. BAKER über die zirkumpolare Kontinuität der antarktischen Phyto- und Zooplankter, wobei in Histogrammen das Vorkommen der Arten in zirkumpolarer Folge eingezeichnet ist. — P. M. DAVID untersuchte die Verbreitung von Sagitta gazellae, eine auf die südlichen Ozeane beschränkte Art, deren Biologie manche Parallelen zu der mehr kosmopolitischen und früher als synonym aufgefaßten S. lyra hat. — P. E. PURVES untersuchte die Wachsabsonderungen im äußeren Gehörgang der Mysticeti. — N. B. MARSHALL behandelt die Klassifikation und funktionale Morphologie der bathypelagischen Fischgruppe der Alepisauroidea (Ordnung Iniomi, Fam. Scopelarchidae; Aufteilung in 2 Gattungen). — S. MARKOWSKI beschreibt Cestoden aus Walen und Delphinen, wobei sich keine Wirtsspezifität ergeben hat. H. CASPERS (Hamburg)

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin W 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany.

Hochspannungsanlagen für die physikalische Chemie und Feinstruktur-Röntgen-Kameras

nach **Kratky, Kiessig,** Debye-Scherrer, Sachs-Weerts u.a.



RICH. SEIFERT & CO
Röntgenwerk · Hamburg 13

Physik Ein Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen

Von Dr. **Ch. Gerthsen,** Professor an der Technischen Hochschule Karlsruhe. Fünfte Auflage. Mit 647 Abbildungen. XV, 545 Seiten Gr.-8⁰. 1958. Ganzleinen DM 29.80

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Organische Chemie in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von
Hellmut Bredereck und **Eugen Müller**

VI. Band: **Präparative Organische Photochemie**
Von **Alexander Schönberg,**
Professor an der Universität Kairo

Mit einem Beitrag von **Günther Schenck,**
Professor an der Universität Göttingen

Mit 15 Abbildungen. XII, 274 Seiten
Gr.-8⁰. 1958

Ganzleinen DM 58.—

Springer-Verlag/Berlin·Göttingen·Heidelberg

Lichtelektrische Meßgeräte

Photozellen · Selenphotoelemente · CdS-Kristallzellen
Germaniumzellen · Silizium-Photoelemente
Beleuchtungsmesser 0,001—100000 Lux
Kolorimeter
Universal-Kolorimeter
Medico-Kolorimeter
Titrier-Kolorimeter
Röhren-Kolorimeter
Becherglas-Kolorimeter
Durchfluß-Kolorimeter
Spektral-Kolorimeter
Spektralphotometer 200—20000 nm
Flammenphotometer mit Membrankompressor
Multiflex-Galvanometer ab 10^{-8}—10^{-11} A
Farbanalysator
Glanzmesser · Reflexionsmesser
Transparenz- und Schwärzungsmesser
Leukometer
pH-Acidometer · Taschen-pH-Meter

Spezialfabrik lichtelektr. Zellen und Apparate
Dr. B. LANGE
Berlin-Zehlendorf, Hermannstraße 14-18

Bringen Sie Ihre Probleme zu uns

Manche Ihrer Aufgaben werden wie harte Nüsse sein – man braucht ein geeignetes Instrument, um an den Kern zu gelangen.
In unserer neuen Applikationsabteilung führen wir Ihnen praktisch vor, wie leicht und zuverlässig Ihre technischen Probleme mit den weltbekannten Beckman-Geräten zu lösen sind. Im Laboratoriumsmaßstab oder in unserer verfahrenstechnischen Versuchsanlage können Sie selbst beurteilen, welche Methode und welches Modell aus unserem vielfältigen Geräteprogramm unter Ihren besonderen Bedingungen am günstigsten und zweckmäßigsten arbeitet.

Wir machen es Ihnen leicht: melden Sie sich an und schicken Sie uns Ihre Proben. Kommen Sie dann selbst, haben bereits qualifizierte Kräfte so vorgearbeitet, daß wir Ihnen „nach Maß" und ohne Zeitverlust die richtige Analyse für Ihr spezielles Problem vorführen können. Dies gilt nicht nur für Untersuchungen auf dem Gebiet der Spektralanalyse, der pH- oder der Feuchtigkeitsmeßung, sondern auch für die gaschromatographischen Verfahren und für Analysen – mit Hilfe von modernsten Ultrazentrifugen oder Elektrophoresegeräten – im Bereich der hochmolekularen Verbindungen.
Wir senden Ihnen gerne unseren Applikationsfragebogen, dessen Auswertung es uns ermöglicht, den zweckmäßigsten Weg für die Lösung Ihrer Probleme zu finden. Bitte schreiben Sie uns unverbindlich unter „S 1".

Im Blickpunkt der Fachwelt Beckman®

Beckman®
Beckman Instruments GmbH
München 45
Frankfurter Ring 115
Technische Büros:
München, Berlin, Düsseldorf,
Frankfurt, Hamburg,
Hannover

Der Name Beckman hat in aller Welt einen hervorragenden Klang; er repräsentiert eine Geräteentwicklung, die nicht nur durch ein breit angelegtes Produktionsprogramm, sondern auch durch die anerkannt vollendete Konstruktion jedes einzelnen Modells zum Fortschritt neuzeitlicher Wissenschaft und Technik entscheidend beiträgt.

Auch unser Berkeley-Analog-Rechenzentrum steht Ihnen auf Mietbasis für die Lösung von Aufgaben aus der Schwingungs- und Stabilitätstechnik, sowie für die Nachbildung technisch- physikalischer Vorgänge und Regelsysteme zur Verfügung.
Nähere Einzelheiten geben wir Ihnen umgehend auf Ihre Anfrage unter „S 2" bekannt.